

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121434

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 2000-312311

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 12.10.2000

(72)Inventor : HORINOUCI KYOKO

SUZUKI JUNJI

HASHIMOTO TAKESHI

(54) AQUEOUS COLOR INK SET FOR INK-JET RECORDING AND METHOD FOR INK-JET RECORDING USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous color ink set for ink-jet recording capable of sufficiently preventing occurrence of blurring between colors, having excellent color development, discharge stability and long-term preservation stability of each ink and to provide a method for ink-jet recording using the same.

SOLUTION: This aqueous color ink set for ink-jet recording is characterized in that the aqueous color ink set for ink-jet recording is provided with a black ink and at least a cyan ink, a magenta ink and a yellow ink as color inks, the black ink and the color inks each contain a self-dispersible pigment, the volume-average particle diameter of the dispersed particle of the pigment is 20-150 nm, a value obtained by dividing the volume-average particle diameter by the number-average particle diameter of the dispersed particle is 1.5-3.0, the surface tension of the black ink is 25-55 mN/m and the surface tension of each color ink is 25-35 mN/m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121434

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.CI. C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 2000-312311 (71)Applicant : FUJI
XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 12.10.2000 (72)Inventor : HORINOUCI
KYOKO

SUZUKI JUNJI

HASHIMOTO TAKESHI

(54) AQUEOUS COLOR INK SET FOR INK-JET RECORDING AND METHOD FOR
INK-JET RECORDING USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous color ink set for ink-jet recording capable of sufficiently preventing occurrence of blurring between colors, having excellent color development, discharge stability and long-term preservation stability of each ink and to provide a method for ink-jet recording using the same.

SOLUTION: This aqueous color ink set for ink-jet recording is characterized in that the aqueous color ink set for ink-jet recording is provided with a black ink and at least a cyan ink, a magenta ink and a yellow ink as color inks, the black ink and the color inks each contain a self-dispersible pigment, the volume-average particle diameter of the dispersed particle of the pigment is 20-150 nm, a value obtained by dividing the volume-average particle diameter by the number-average particle diameter of the dispersed particle is 1.5-3.0, the surface tension of the black ink is 25-55 mN/m and the surface tension of each color ink is 25-35 mN/m.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 16.01.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It has black ink. As color ink further Cyanogen ink and Magenta.ink, It is a sex color ink set. the ink jet record equipped with yellow ink at least -- service water -- In said black ink and said each color ink, the pigment in which self-distribution in water is possible contains. The volume mean particle diameter of the particulate material of said pigment is 20-150nm. The values which *(ed) the volume mean particle diameter concerned with the number average particle size of said particulate material are 1.5-3.0. the ink jet record characterized by for the surface tension of said black ink being 25 - 55 mN/m, and the surface tension of each of said color ink being 25 - 45 mN/m -- service water -- a sex color ink set.

[Claim 2] The aquosity color ink set for ink jet record according to claim 1 which makes it the description for the contact angle over the regular paper of said black ink to be 30-110 degrees, and for the contact angle over the regular paper of each of said color ink to be 30-70 degrees, respectively.

[Claim 3] The aquosity color ink set for ink jet record according to claim 1 or 2 which makes it the description for the surface hydrophilic group of said pigment contained in said black ink to differ from the surface hydrophilic group of said pigment contained in said each color ink.

[Claim 4] The ink jet record approach characterized by printing using the aquosity color ink set for ink jet record of a publication to either of claims 1-3.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ink jet record approach of having used the aqueous color ink set for ink jet record, and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] The color printer of an ink jet method records a liquid or melting dry ink on discharge, paper, cloth, a film, etc. from a nozzle, a slit, or a porosity film, and having advantages, such as small, cheapness, and calm nature, is known. And the piezo ink jet method using a piezoelectric device, the heat ink jet method which records on ink by making heat energy act are developed, and improvement in the speed of printing speed and improvement in image resolution are achieved. There are what contains water soluble dye as ink jet ink used for such an ink jet recording method, and a thing containing a pigment. Things various in recent years are developed from especially the ink containing a pigment being excellent in a

waterresistingpropertyandlightfastness, andtheimagequality of high optical density being acquired.

[0003] and from a viewpoint which realizes improvement in the speed of the printing speed of a color ink jet printer, and improvement in image resolution the ink jet record carried in this -- service water -- ink jet record of two or more colors used for a sex color ink set -- service water -- in sex color ink (1) That there is no generating of the blot between colors when the blot by the monochrome image generated and prints [color mixture] (bleeding), and a uniform image is obtained with high optical density, the regurgitation stability of the ink injected from the regurgitation nozzle of (2) heads, and regurgitation responsibility are excellent. It excels in ****-proof or the sex in the paper, and it is required that image robustness, such as that the blinding of the ink in the tip of a nozzle does not occur, excelling in (3) mothball stability, that the rate of drying of the ink in the paper is fully large and (4) (5) water resisting property, and lightfastness, should be high etc.

[0004] the ink jet record which aimed at generating prevention of the blot between the colors when carrying out color mixture printing by combining with JP,7-1837,A the ink which has the value of pH advantageous in case this pigment is deposited on the ink containing pH sensitivity dispersant and a pigment, and recorded materials, such as paper, as opposed to the above demands -- service water -- the sex color ink set is proposed. moreover, the ink jet record which aimed at generating prevention of the blot between the colors when carrying out color mixture printing at JP,10-272768,A by [of the black emulsion ink which is black ink, and the color ink which has ionic strength higher than this black ink] combining and making condensation of a pigment cause -- service water -- the sex color ink set is proposed.

[0005] Furthermore, black ink whose surface tension is 40 or more mN/m as a coloring material, including a pigment in JP,6-1936,A, the ink jet record which aimed at generating prevention of the blot between the colors when carrying out color mixture printing using the difference in permeability to the

recorded material produced between black ink and color ink by using the color ink which contains an acetylene glycol as a penetrating agent as a coloring material, including a color -- service water -- the sex color ink set is proposed.

[0006] Moreover, the image formation approach which aimed at the improvement of image robustness, such as a water resisting property, the lightfastness, etc. of each ink, is proposed by combining with JP,5-155006,A the pigment of the specification which presents each color of yellow, a Magenta, and cyanogen, the color ink containing water soluble resin, and the black ink containing carbon black (CB).

[0007] Furthermore, the color ink containing a surface active agent, polyvalent metallic salt, and a pigment and the black ink containing carbon black, a resin emulsion, and/or inorganic oxide colloid are combined, and JP,9-279069,A is shown the ink jet record approach of having aimed at generating prevention of the blot between the colors when carrying out color mixture printing according to the thickening / condensation effectiveness by contact of each ink on a recorded material.

[0008] moreover, various ink jet records which aimed at improvement in distributed stability by using the pigment in which self-distribution is possible for the so-called water as a pigment made to contain in ink, and reducing the addition of the macromolecule dispersant added in ink, or a surface active agent -- service water -- the sex pigment ink set is proposed by a U.S. Pat. No. 5571311 number official report, JP,6-128517,A, JP,1-49369,B, JP,5-230410,A, JP,8-3498,A, JP,8-283596,A, JP,11-80579,A, and JP,10-110111,A, respectively.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, ink jet record given in JP,7-1837,A -- service water -- in a sex color ink set, sludges, such as pH sensitivity dispersant, adhered in the nozzle, and there was a problem that the smooth regurgitation of each ink will be barred or turbulence of the flight directivity of the ink droplet breathed out will occur. Especially a problem such had the problem that the distributed stability of the pigment

in the ink which is remarkable in a heat ink jet method, becomes easy to generate on the exoergic heater at which heat stress requires sludges, such as pH sensitivity dispersant, and is located near the exoergic heater fell remarkably, and became unstable.

[0010] moreover, ink jet record given in JP,10-272768,A -- service water -- also in the sex color ink set, when it used for a heat ink jet method especially, the floc of a pigment tended to deposit on the heater and the same problem as the above had occurred.

[0011] furthermore, ink jet record given in JP,6-1936,A -- service water -- in the sex color ink set, it was difficult to use the color into color ink and to acquire a sufficient water resisting property and lightfastness.

[0012] Moreover, in order to use water soluble resin as a dispersant of the pigment which JP,5-155006,A is made to contain in each ink in the image formation approach of a publication, it was easy to generate a bubble, and there was a problem that generating of a printing omission with this bubble tends to take place. In addition, when such ink was applied to a heat ink jet method, as stated previously, condensation of the pigment by heat stress occurred on the exoergic heater, the smooth regurgitation of each ink from a nozzle was easy to be checked, and the problem that were hard to perform the stable regurgitation and it tends to become had arisen. Furthermore, the mothball stability of each ink was also inadequate in this case.

[0013] Moreover, when each of polyvalent metallic salt contained in the ink used for the ink jet record approach given in JP,9-279069,A, resin emulsions, and inorganic oxide colloid became the cause of generating a sludge and an aggregate on a heater, especially long duration printing was performed, it had the problem from which the regurgitation of the ink gradually stabilized from the nozzle becomes difficult. Moreover, the mothball stability of ink was not fully acquired by the effect by polyvalent metallic salt, inorganic oxide colloid, etc. which are contained in ink.

[0014] furthermore, ink jet record given in a U.S. Pat. No. 5571311 number official report, JP, 6-128517, A, JP, 1-49369, B, JP, 5-230410, A, JP, 8-3498, A, JP, 8-283596, A, JP, 11-80579, A, and JP, 10-110111, A -- service water -- in the sex pigment ink set, generating prevention of the blot between the colors when carrying out color mixture printing was not considered, but it was inadequate about this.

[0015] the ink jet record which this invention was made in view of the technical problem which the above-mentioned conventional technique has, and generating of the blot between colors could fully prevent, and was excellent in the color enhancement, regurgitation stability, and mothball stability of each ink -- service water -- it aims at offering the ink jet record approach using a sex color ink set and this.

[0016]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly so that this invention persons may attain the above-mentioned purpose, as a color material used for black ink and color ink When the pigment in which self-distribution is possible is used for the water which is easy to hold the distributed condition which did not add a dispersant but was stabilized by ** in ink, while adjusting the particle size of the particulate material of the pigment in each ink within the limits of predetermined By giving a predetermined difference between the permeability which black ink has, and the permeability which color ink has, the degree of the blot between colors could be reduced and ** also found out that it became possible to raise the color enhancement, regurgitation stability, and mothball stability of each ink to coincidence.

[0017] And this invention etc. is the basis of conditions which adjusted the value which adjusted the volume mean particle diameter of the particulate material of a pigment to 20-150nm, and ** (ed) the volume mean particle diameter concerned with the number average particle size of the particulate material of a pigment to 1.5-3.0. If the permeability which black ink has, and the permeability which color ink has are quantified with

the measured value of each surface tension and expressed When the surface tension of black ink is 25 - 55 mN/m and the surface tension of color ink is 25 - 45 mN/m Generating of the blot between colors could be prevented most effectively and ** also reached [that it becomes possible for the color enhancement, regurgitation stability, and mothball stability of each ink to also raise coincidence, and] a header and this invention.

[0018] namely, ink jet record of this invention -- service water -- a sex color ink set It has black ink. As color ink further Cyanogen ink and Magenta ink, It is a sex color ink set. the ink jet record equipped with yellow ink at least -- service water -- In black ink and each color ink, the pigment in which self-distribution in water is possible contains. The volume mean particle diameter of the particulate material of said pigment is 20-150nm. The values which ** (ed) the volume mean diameter concerned with the number average particle size of a particulate material are 1.5-3.0, and the surface tension of black ink is 25 - 55 mN/m, and it is characterized by the surface tension of each color ink being 25 - 45 mN/m.

[0019] thus, the thing for which the ink which uses all color material used for black ink and color ink as the pigment in which self-distribution in water is possible, and fulfills the above-mentioned conditions is used -- the conventional ink-jet record -- service water -- since prevention of generating of the blot between colors is enough attained and color enhancement's of each ink improves compared with a sex color ink set, image quality improves and image homogeneity also improves. Moreover, compared with the conventional thing which used the ink which made the macromolecule dispersant stick to a pigment and distributed it, the regurgitation stability and mothball stability of each ink improve sharply.

[0020] About color enhancement's of each ink prevention of generating of the blot between colors enough being attained, and improving, although the detailed reason is not solved about such effectiveness being acquired About the pigment in which self-distribution in water is possible, the mobility of the

particulate material of the pigment of a different color Since it is very small as compared with it of the color of a different color, it is surmised by making into the particulate material of a pigment all color material currently distributed in each ink that it is because both mixing is effectively controlled even if the ink of a different color on recorded materials, such as paper, contacts. And if the surface tension of black ink and the surface tension of each color ink are adjusted in the above-mentioned range, a difference will arise moderately in the permeability over recorded materials, such as black ink, each color ink, and paper, and it will be guessed in the image boundary section of color ink that the thing to black ink which the pigment in color ink moves is what becomes that it is easy to be controlled still more effectively. And when prevention of generating of the blot between colors is enough attained, it also becomes possible to obtain the optical density of a high image.

[0021] Moreover, the volume mean particle diameter of the particulate material of the pigment which that mothball stability improves contains in the black ink and color ink which are used for this invention, By adjusting the value which ** (ed) the volume mean particle diameter concerned with the number average particle size of a particulate material in the above-mentioned range, respectively The distributed condition of the particulate material of the pigment in each ink tends to be adjusted by the condition that osmosis in the direction of the interior of a recorded material and osmosis in the method of a field of the front face of a recorded material tend [mostly] to advance to homogeneity as compared with it of a color, and is conjectured to be because it to be easy to hold while ** had also stabilized the good distributed condition for a long period of time.

[0022] That moreover, regurgitation stability improves sharply compared with the system which made the conventional macromolecule dispersant stick to a pigment, and distributed it In the field to which the hydrophilic group chemically introduced into the pigment front face is stronger to heat or

physical stress, and the heat near the delivery of a nozzle and physical stress require it. It is guessed because it is kept almost constant that ink properties, such as viscosity of ink and a good distributed condition of the pigment in the above-mentioned ink, cannot change easily.

[0023] Here, even if "the pigment in which self-distribution in water is possible" fulfills the conditions based on the concentration of the pigment measured along with the procedure explained below, it **** on the pigment front face concerned, it allots the functional group of fusibility and it does not use a macromolecule dispersant in this invention, the thing of the pigment which can be underwater distributed to stability is pointed out. Namely, first, a pigment is added to water so that water may become 95 mass % and a pigment may become 5 mass %, a pigment is underwater distributed for 5 minutes using a high-pressure homogenizer, and it is left in a carboy for 24 hours. Next, the supernatant of 1/3 of the amounts of the whole product is extracted from the dispersion liquid of the pigment obtained. And the pigment concentration in the supernatant of dispersion liquid is measured, and to the pigment concentration in the dispersion liquid immediately after distribution, when this pigment concentration is 98% or more, it uses that pigment as the pigment in which self-distribution in water is possible.

[0024] In this invention, if the volume mean particle diameter of the particulate material of the pigment contained in black ink and each RAINKU exceeds 150nm, since it will be easy to generate sedimentation of a particle, it is easy to become a problem here at the time of the long term storage of ink. On the other hand, if this volume mean particle diameter is set to less than 20nm, the interaction between particles will become large and it will become easy to generate the blinding of a nozzle. As for the volume mean particle diameter of the particulate material of the pigment contained in black ink and color ink from the same viewpoint as the above here, it is desirable that it is 20-70nm.

[0025] Moreover, in this invention, since particle size distribution is large when the value which *(ed) volume mean

particle diameter of the particulate material of a pigment with the number average particle size of a particulate material exceeds 3.0, it is easy to produce the blinding of a nozzle, and the fall of ink dischargeability. On the other hand, if this value becomes less than 1.5, a manufacturing cost will rise. As for the value which ^(ed) volume mean particle diameter of the particulate material of a pigment with the number average particle size of a particulate material from the same viewpoint as the above here, it is desirable that it is 1.7-2.3.

[0026] In addition, the measured value of the volume mean particle diameter of the particulate material of the pigment contained in the black ink and color ink of this invention and number average particle size is a value measured using micro truck UPA grading analysis 9340 [a total of] (product made from Leeds & Northrup) as a measuring device. A Measuring condition puts ink 5mL into a measurement cel, inputs the viscosity of ink, and the consistency of the particulate material of a pigment as a measurement parameter, and performs them according to a predetermined measuring method.

[0027] Moreover, in this invention, although the surface tension of the black ink to be used is adjusted to the range of 25 - 55 mN/m as stated previously, and the surface tension of each color ink is adjusted to the range of 25 - 45 mN/m, as for the surface tension of black ink, it is desirable to always be kept high to the surface tension of each color ink. This is because a blot of a black image and the balance of coloring of a color picture are maintained. In addition, the value of the surface tension of the black ink used in this invention and each color ink shows the value measured using the UIRUHERUMI mold surface tension balance under the Measuring condition of 23 degrees C and 55%RH.

[0028] moreover, if the surface tension of black ink becomes less than 25 mN/m, since osmosis on the recording paper will progress until more deeply, image concentration tends to fall. On the other hand, if the surface tension of black ink exceeds 55 mN/m, since osmosis will become slow too much, it is easy

to produce the problem which soils the rear face of the paper which the ink in the record paper piled up. And as for the surface tension of the black ink used in this invention from the same viewpoint as the above, it is more desirable that it is 25 - 45 mN/m.

[0029] furthermore, if the surface tension of color ink becomes less than 25 mN/m, since osmosis on the recording paper will progress until more deeply, it is easy to produce the problem which ink permeates to the rear face of paper in the image section of a secondary color. on the other hand, if the surface tension of color ink exceeds 45 mN/m, since osmosis on the recording paper will progress until more deeply, it is easy to produce the problem to which the homogeneity of an image falls. And as for the surface tension of the color ink used in this invention from the same viewpoint as the above, it is more desirable that it is 25 - 35 mN/m.

[0030] moreover, ink jet record of this invention -- service water -- as for a sex color ink set, it is desirable that the contact angle over the regular paper of black ink is 30-110 degrees, and the contact angle over the regular paper of each color ink is 30-70 degrees, respectively. By adjusting the magnitude of a receiving-magnitude [of a receiving-regular paper of black ink contact angle], and regular paper of each color ink contact angle in the above range, respectively The color mixture of the pigment of a different color produced when the ink of a color which becomes possible [adjusting the permeability of each ink to a precision more], and is different in a record in the paper contacts, Since the color mixture of the pigment of a different color produced when the ink of a color which is different in the condition of having permeated the interior of the recording paper contacts can be prevented effectively, it becomes possible to prevent generating of the blot between colors more certainly. Therefore, it becomes possible to obtain the optical density of a high image more certainly.

[0031] As for a receiving-from the viewpoint same here as conditions of surface tension of ink described

previously-regular paper of black ink contact angle, it is desirable to always be kept high to a receiving-regular paper of each color ink contact angle.

[0032] Moreover, since the inclination for ink to spread that a receiving-regular paper of black ink contact angle is less than 30 degrees becomes large, the inclination which a blot of an image tends to generate becomes large. On the other hand, if the contact angle of black ink exceeds 110 degrees, since ink will tend to remain in the record paper, the inclination for scratch-proof nature to fall becomes large. And as for a receiving-from the same viewpoint as the above-regular paper of black ink contact angle, it is more desirable that it is 65-110 degrees.

[0033] Furthermore, since the inclination for ink to spread that a receiving-regular paper of each color ink contact angle is less than 30 degrees becomes large, the inclination which a blot of an image tends to generate becomes large. On the other hand, if the contact angle of each color ink exceeds 70 degrees, since a printing dot will not spread, the inclination for coloring of the secondary color images sections to fall becomes large. And as for a receiving-from the same viewpoint as the above-regular paper of each color ink contact angle, it is more desirable that it is 30-65 degrees.

[0034] In this invention in addition, with "the contact angle over a regular paper" of ink Use it in order to quantify and express the permeability of ink, and FX-L paper (Fuji Xerox make) is used as a regular paper. Under the conditions of 23 degrees C and 55%RH, ink 4.0microL is usually set in the paper, and the measured value of the contact angle of 0.1 seconds of back concerned when measuring aging of the dynamic contact angle from measurement initiation to 1000 seconds is shown. And FIBRO 1100 DAT MK II (product made from FIBRO system) shall be used for measurement of this contact angle. The ink with the inclination large [the ink with the small contact angle over a regular paper] generally which spreads in the paper, and the large contact angle over a regular paper cannot tend to spread easily in the paper.

[0035] moreover, ink jet record of this invention -- service water -- as for a sex color ink set, it is desirable that the surface hydrophilic group of the pigment contained in black ink differs from the surface hydrophilic group of the pigment contained in each color ink. Thereby, generating of the blot between colors is prevented more certainly. Therefore, it becomes possible to obtain the optical density of a high image more certainly. This is conjectured to be because for the compatibility committed between the particulate materials of the pigment of a different color described previously to fall further under this condition. In addition, the surface hydrophilic group of the pigment described here shows the main hydrophilic group whose self-distribution of a pigment is enabled.

[0036] furthermore, ink jet record of this invention which described the ink jet record approach of this invention previously -- service water -- it is characterized by printing using a sex color ink set.

[0037] Namely, the ink jet record approach of this invention It has black ink. As color ink further Cyanogen ink and Magenta ink, It is a sex color ink set. the ink jet record equipped with yellow ink at least -- service water -- In black ink and each color ink, the pigment in which self-distribution in water is possible contains. The volume mean particle diameter of the particulate material of a pigment is 20-150nm, and the values which ^(ed) the volume mean particle diameter concerned with the number average particle size of a particulate material are 1.5-3.0. A sex color ink set the ink jet record whose surface tension of each color ink the surface tension of black ink is 25 - 55 mN/m, and is 25 - 45 mN/m -- service water -- Or a contact angle [as opposed to / in addition to the above-mentioned conditions / the regular paper of black ink] is 30-110 degrees. A sex color ink set and the ink jet record with which the conditions it was presupposed that the contact angle over the regular paper of each color ink is 30-70 degrees, respectively are filled -- service water -- or the above-mentioned ink jet record [which]

-- service water -- the conditions which a sex color ink set fulfills -- in addition the ink jet record with which the conditions it was presupposed that the surface hydrophilic-group kind of the pigment contained in black ink differs from the surface hydrophilic-group kind of the pigment contained in each color ink are filled -- service water -- it is characterized by printing using either of the sex color ink sets.

[0038] thus, ink jet record of this invention which generating of the blot between colors could fully prevent and was excellent in the color enhancement, regurgitation stability, and mothball stability of each ink -- service water -- it becomes possible by printing using a sex color ink set to offer the ink jet record approach that the outstanding color picture quality can be acquired.

[0039]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the suitable operation gestalt of the ink jet ink of this invention and the ink jet record approach using it is explained to a detail.

[0040] The aquosity color ink set for ink jet record of this invention is equipped with black ink, and it has cyanogen ink, Magenta ink, and yellow ink at least as color ink further, and fills up with each of these ink possible [the regurgitation / the specified quantity] in the respectively separate container, respectively.

[0041] And in black ink and each color ink, the pigment in which self-distribution in water is possible contains as mentioned above. Moreover, the value which the volume mean particle diameter of the particulate material of the pigment was adjusted by 20-150nm, and ^{**}(ed) the volume mean particle diameter concerned with the number average particle size of a particulate material is adjusted by 1.5-3.0. Furthermore, the surface tension of black ink is adjusted by 25 - 55 mN/m, and the surface tension of each color ink is adjusted by 25 - 45 mN/m.

[0042] Moreover, as stated previously, in order to adjust more the permeability of black ink and the permeability of each color ink over recorded materials, such as paper, to a precision in

this invention, the contact angle over the regular paper of black ink may be adjusted at 30-110 degrees, and the contact angle over the regular paper of each color ink may be adjusted at 30-70 degrees, respectively.

[0043] The pigment in which self-distribution in the water contained in each ink used for the aqueous color ink set for ink jet record of this invention is possible will not be limited especially if it is the pigment which fulfills the conditions mentioned above. For example, commercial self-distribution pigments, such as a self-distribution pigment currently sold from Cab-o-jet-200 by Cabot Corp., Cab-o-jet-300, IJX-55, Microjet Black CW-1 by the ORIENT chemistry company, and NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd., etc. may be used. Moreover, the pigment in which self-distribution in this water is possible can be manufactured by performing surface treatment processing of an acid and base processing, coupling agent processing, polymer graft processing, plasma treatment, oxidation/reduction processing, etc. to the usual pigment.

[0044] Furthermore, as for the content of the pigment in which self-distribution in the water in each ink is possible, it is desirable that it is 0.5 to 10 mass % to the mass of ink, and it is more desirable that it is one to 5 mass %. The inclination for the optical density of enough images to no longer be obtained as the above-mentioned content is under 0.5 mass % becomes large. On the other hand, if the above-mentioned content exceeds 10 mass %, the inclination it to become difficult for regurgitation responsibility and regurgitation stability to fall and to inject ink smoothly on record media, such as a regular paper, will become large. Moreover, the inclination which the blinding of a nozzle generates also becomes large.

[0045] moreover, in this invention, it is introduced on the surface of a pigment -- especially the main hydrophilic groups may not be limited and may be any of the Nonion nature machine, an anionic radical, and a cationic radical. A sulfonic group, a carboxylic-acid radical, etc. which are a hydrophilic group of the ionicity which a sulfonic group, a carboxylic-acid radical,

a hydroxyl group, a phosphoric-acid radical, etc. are mentioned, and is easy to dissociate in a drainage system medium as such an anionic hydrophilic group especially are desirable. it is introduced on the surface of a pigment -- although it can be used also in the state of a free acid as it is when the main hydrophilic groups are a sulfonic group, a carboxylic-acid radical, and a phosphoric-acid radical, it is desirable from the point of the dispersibility in ink the part or to form the salt altogether. As a compound which forms these anionic hydrophilic groups and salts, alcoholic amines, such as fatty amines, such as alkaline metals, such as sodium, a potassium, and a lithium, monomethylamine, dimethylamine, and triethylamine, a mono-methanol amine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, and diisopropanolamine, ammonia, etc. can be used. ** et al. -- ** -- it is desirable to use the basic compound of alkaline metals, such as sodium, a potassium, and a lithium, especially. The basic compound of alkaline metals is a strong electrolyte, and this is because the effectiveness which promotes dissociation of an anionic radical in ink is large. Moreover, the 4th class ammonium etc. is mentioned as a cationic hydrophilic group.

[0046] In addition, in this invention, when the hydrophilic-group kind introduced into the pigment is unknown, it is possible to guess by using the chemical identification method of a general solid-state surface functional group, or performing elemental analysis. For example, when the surface hydrophilic group introduced into the pigment is a sulfonic group, the quantum of the sulfur element in pigment dispersion liquid can be carried out with an ICP analysis method. Moreover, when the surface hydrophilic group introduced into the pigment is a weak acidic radical like a carboxylic-acid radical, the amount of hydrophilic groups can also be checked by the following approaches. Namely, first, when the hydrophilic group on the front face of a pigment is in the condition of a free acid The distribution and/or stirring by the high-pressure homogenizer to the dispersion liquid containing the solid content of the fixed weight concentration

on the other hand, a direct deed and when the hydrophilic group on the front face of a pigment forms the salt After making it precipitate so that it may become three or less about pH in a hydrochloric-acid water solution, and pure water's washing subsequently and changing into the condition of a free acid, the dispersion liquid containing the solid content of fixed weight concentration are prepared, and, subsequently the distribution and/or stirring by the high-pressure homogenizer are performed. And for example, it titrates with alkali solutions, such as a sodium-hydroxide water solution of known concentration, and the amount of hydrophilic groups per pigment unit weight is estimated from the amount of neutralization titrations. Here, the approach of estimating a hydrophilic group is not limited to this, and can choose an approach suitably with the class and the surface hydrophilic-group kind introduced of a pigment. [0047] Furthermore, in this invention, although especially the black pigment that turns into a raw material of the black pigment in which self-distribution is possible at water is not limited, carbon black, such as furnace black, channel black, lamp black, and acetylene black, is mentioned, for example. ULTRA II furthermore, these concrete trade names -- ** -- if it carries out -- Raven7000, Raven5750, Raven5250, and Raven5000 -- Raven3500, Raven2000, Raven1500, Raven1250, Raven1200, Raven1190 ULTRA II, Raven1170, Raven1255, Raven1080, Raven1060 (above KOROMBIAN carbon company make), Regal1400R, Regal330R, Regal660R, Mogul L, Black PearlsL, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, and Monarch 1400 (above Cabot Corp. make), Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex35, PrintexU, PrintexV, Printex140U, Printex140V, Special Black6 and Special Black5, Special Black 4A, Special Black 4 (above Degussa make), No.25, No.33, No.40, No.47, No.52, No.900, No.2300, MCF-88, MA600, MA7, MA8, MA100 (above Mitsubishi Chemical make), etc. can be mentioned.

[0048] Although especially the pigment that turns into a raw

material of the pigment in which self-distribution in the water used for each color ink is possible in this invention is not limited, furthermore, as a pigment of cyanogen ink For example C. I. Pigment Blue-1, C.I. Pigment Blue-2, C.I. Pigment Blue-3, C.I. Pigment Blue-15, C.I. Pigment Blue-15:1, and C.I. Pigment Blue-15:3, C.I. Pigment Blue-15:4, C.I. Pigment Blue-16, C.I. Pigment Blue-22, and C.I. Pigment Blue-60 grade are mentioned. Especially in these, it is desirable to use C.I. Pigment Blue-15 and C.I. Pigment Blue-15:4 from a viewpoint of a hue.

[0049] As a pigment of Magenta ink, moreover, for example C. I. Pigment Red-5, C.I. Pigment Red-7, C.I. Pigment Red-12, C.I. Pigment Red-48, C.I. Pigment Red-48:1, and C.I. Pigment Red-57, C.I. Pigment Red-112, C.I. Pigment Red-122, C.I. Pigment Red-123, C.I. Pigment Red-146, C.I. Pigment Red-168, and C.I. Pigment Red-184 and C.I. Pigment Red-202 grade are mentioned. Especially in these, it is desirable to use C.I. Pigment Red-122 from a viewpoint of a hue.

[0050] As a pigment of yellow ink, furthermore, for example C. I. Pigment Yellow-1, C.I. Pigment Yellow-2, C.I. Pigment Yellow-3, C.I. Pigment Yellow-12, C.I. Pigment Yellow-13, and C.I. Pigment Yellow-14 and C.I. Pigment Yellow-16, C.I. Pigment Yellow-17, C.I. Pigment Yellow-73, C.I. Pigment Yellow-74, C.I. Pigment Yellow-75, and C.I. Pigment Yellow-83 and C.I. Pigment Yellow-93 and C.I. Pigment Yellow-95 and C.I. Pigment Yellow-97 and C.I. Pigment Yellow-98 and C.I. Pigment Yellow-114, C.I. Pigment Yellow-128, C.I. Pigment Yellow-129, C.I. Pigment Yellow-151, and C.I. Pigment Yellow-154 grade are mentioned. Especially in these, it is desirable to use C.I. Pigment Yellow-74 and C.I. Pigment Yellow-128 from a viewpoint of a hue.

[0051] moreover, as a pigment of the black ink used by this invention, and each color ink Although any of the pigment in which self-distribution is possible may be used for the above-mentioned water, as stated previously From a viewpoint which prevents generating of the blot between colors more certainly It is desirable to consider as the combination from which the main surface hydrophilic group of the pigment in which

self-distribution in the water used for black ink is possible, and the main surface hydrophilic group of the pigment in which self-distribution in the water used for color ink is possible differ between black ink and each color ink. And when the pigment in which self-distribution is possible is further used for the water which has the same polar hydrophilic group in black ink and each color ink from the same viewpoint as the above in this invention, Especially sodium ion The carboxylic-acid radical used as a counter ion The introduced self-distributed carbon black The black ink and the sodium ion which were used The sulfonic group which carries out a counter ion C.I.Pigment whose self-distribution introduced and was attained The combination of Blue-15, C.I.Pigment Blue-15:4, C.I.Pigment Red-122, C.I.Pigment Yellow-74, and the color ink using C.I.Pigment Yellow-128 It is more desirable to use it.

[0052] Furthermore, in this invention, it is desirable that the particle number of the particulate material whose particle diameter which exists in ink is 0.5 micrometers or more is more than 1.5×10^3 piece [μ] L about the particulate material of the pigment in which self-distribution in the above-mentioned water which exists in each color ink is possible. When the particle number of the particulate material whose particle diameter is 0.5 micrometers or more is under 1.5×10^3 piece [μ] L, the inclination it to become difficult to obtain sufficient optical density becomes large.

[0053] Moreover, in this invention, it is desirable that the particle number of $1/3$ or more magnitude of the aperture of the pre-filter with which the head used about the particulate material of the pigment in which self-distribution in the above-mentioned water which exists in each color ink is possible is equipped from a viewpoint with which the demand to the regurgitation responsibility of ink, regurgitation stability, and blinding is filled is below 1×10^3 piece [μ] L. If the particle number of $1/3$ or more magnitude of the aperture of the pre-filter with which the head to be used is equipped exceeds 1×10^3 piece [μ] L, since the pressure loss of a pre-filter

will become large, the inclination which the problem to which the dischargeability of ink falls generates becomes large. In addition, as for the particle number of 1/3 or more magnitude of the aperture of the pre-filter with which the head to be used is equipped from the same viewpoint as the above, it is more desirable that it is below 0.5×10^3 piece [μ m] L. Although especially the method of removing beforehand the big and rough particle of the pigment exceeding the above-mentioned numerical range out of ink is not limited, the processing of centrifugal separation, filtration, etc. generally performed is suitably mentioned into an ink creation process, for example.

[0054] In addition, in this invention, the particle size currently distributed in each ink measured the particle size distribution of the particulate material of a pigment 0.5 micrometers or more, using Accusizer TM770 Optical Particle Sizer (product made from Particle Sizing Systems) as a measuring device. On the occasion of measurement, the consistency of a pigment was inputted into the consistency of a particulate material as a parameter inputted into equipment. And ink 2 μ L was diluted to the deionized water of 50 mL(s), the particle number of 1/3 or more magnitude of the aperture of the pre-filter which particle diameter uses for a use head from the former data of the acquired particle size distribution was read, and it converted into 1 μ L.

[0055] Furthermore, it is desirable that it is 500 ppm or less, it is more desirable that it is 300 ppm or less, it is, and the concentration of the inorganic impurity of the pigment origin included in this invention in each ink to be used is **. The concentration of an inorganic impurity will become easy to generate a Kogation on a heater by the long-term ink regurgitation, if it exceeds 500 ppm. Therefore, when using pigment dispersion liquid and the pigment which are generally marketed as it is, in order to remove the organic impurities and the inorganic impurity which are contained in the pigment in which self-distribution in water is possible and to fully reduce the content, refining is desirable in case surface treatment of these

is carried out. As processing of such impurity removal, approaches, such as adsorption by backwashing by water, an ultrafiltration membrane method, ion exchange treatment, activated carbon, a zeolite, etc., are mentioned, for example. [0056] Moreover, in this invention, in order to raise the dispersibility of the pigment in each ink to each ink, pH regulator may be added according to the class of hydrophilic group introduced on the surface of the pigment. For example, in the ink which uses the pigment which mainly introduced the anionic free radical, it is desirable to set pH to 6-11, and it is desirable to set pH to 3-6 in the ink which uses the pigment which mainly introduced the cationic free radical. Such a pH regulator especially is not what is limited. For example, a potassium hydroxide, A sodium hydroxide, a lithium hydroxide, ammonium hydroxide, triethanolamine, Diethanolamine, ethanolamine, 2-friend no 2-MECHIRU 1-propanol, Ammonia, ammonium phosphate, potassium phosphate, sodium phosphate, a phosphoric-acid lithium, a sodium sulfate, acetate, a lactate, a benzoate, an acetic acid, a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, a propionic acid, P-toluenesulfonic acid, etc. are mentioned. Moreover, in addition to this, a general buffer for pH can also be used.

[0057] Furthermore, each ink used for this invention may be made to contain a surfactant etc. as a penetrating agent. that to which especially the class of such a surface active agent is limited -- it is not -- the Nonion nature, anionic, cationicity, and both sexes -- which surface active agent may be used. As a nonionic surface active agent, for example The polyoxyethylene nonylphenyl ether, Polyoxyethylene octyl phenyl ether, polyoxyethylene dodecyl phenyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, A sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, A fatty-acid ARUKI roll amide, an acetylene alcohol ethylene oxide addition product, A polyethylene-glycol polypropylene-glycol block copolymer, the polyoxyethylene ether of glycerol ester, the polyoxyethylene ether of sorbitol ester, etc. are mentioned.

[0058] Moreover, as an anionic surface active agent, alkylbenzene sulfonates, an alkylphenyl sulfonate, alkyl naphthalene sulfonate, a higher-fatty-acid salt, the sulfate salt of higher-fatty-acid ester, a sulfonate, high-class alkyl sulfo succinate, etc. may be added. Furthermore, as a cationic surface active agent, tetra-alkyl ammonium salt, an alkylamine salt, a benzalkonium salt, an alkyl pyridinium salt, an imidazolium salt, etc. are mentioned, and dihydroxyethyl stearyl amine, 2-heptadecenyl-hydroxyethyl imidazoline, lauryldimethyl benzyl ammonium chloride, cetyl pyridinium chloride, stearyl lamination DOMECHIRUPIRIJIUMU chloride, etc. are still more specifically mentioned.

[0059] Furthermore, as an amphoteric surface active agent, a betaine, a sulfo betaine, a sulfate betaine, imidazoline, etc. can be used. In addition, biosurfactants, such as fluorine system surface active agents, such as silicone system surface active agents, such as a polysiloxane polyoxyethylene addition product, and oxyethylene perfluoro alkyl ether, a SUPIKURISU pole acid, and rhamnolipid, lysolecithin, etc. are mentioned.

[0060] In addition, in this invention, even if these surfactants are independent, they can also mix and use two or more sorts. When using it to each color ink especially, since the drying time can be acquired for short **** and sufficient image concentration, in the above-mentioned surfactant, it is desirable to use the surfactant of an acetylene glycol system.

[0061] Moreover, as for the content of the surfactant contained in each color ink, in this invention, it is desirable that it is 0.001 to 5 mass % to the gross mass of the point of the surface tension (permeability) of ink to each ink. Effect which can make hard to produce for the problem about the dischargeability of ink, and it has on other ink properties by this can also be lessened. If the content of the surfactant contained in each color ink becomes under 0.001 mass %, since the surface tension of each color ink will become high too much, the inclination the problem about drying [of ink] becomes easy to produce becomes large. On the other hand, if the content of a surfactant exceeds 5 mass %,

since too much osmosis of the ink inside the recording paper will take place and the viscosity of ink will also become high, the inclination the fall of image concentration and the fall of the dischargeability of ink become easy to generate becomes large. Moreover, as for the content of the surfactant contained in each color ink from the same viewpoint as the above, it is more desirable that it is 0.01 to 3 mass % to the gross mass of each ink.

[0062] Moreover, the compound shown in following (1) to black ink and each color ink may be made to contain in this invention from a viewpoint which raises the permeability to a recorded material. Since the compound shown in following (1) works also as a moisturization solvent, it can prevent generating of the blinding of the ink in a nozzle more easily by making ink contain this.

$R-O-XnH$ -- (1)

[0063] Here, among a formula, R is alkyl, the alkenyl, alkynyl, phenyl, alkylphenyl, alkenyl phenyl, and a functional group chosen from a cycloalkyl radical, and the brown coal prime factor shows 4-8. Moreover, X is oxyethylene or an oxypropylene radical and n shows the integer of 1-4.

[0064] As a compound shown by the formula, (1) Ethylene glycol monobutyl ether, The diethylene-glycol monobutyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, The diethylene-glycol mono-hexyl ether, the dipropylene glycol monobutyl ether, The triethylene glycol monobutyl ether, the triethylene glycol mono-hexyl ether, The diethylene-glycol mono-cyclohexyl ether, triethylene glycol monophenyl ethyl ether, dioxy propyleneoxy ethylene MONOPENCHIRUETERU, etc. are mentioned, and the diethylene-glycol monobutyl ether is used preferably.

[0065] When using independently the compound shown by (1) formula as a penetrating agent here, as for the content, it is desirable that it is 0.5 - 10 mass % to total ink mass, and it is more desirable that it is 1 - 5 mass %. (1) When the content of the compound shown by the formula exceeds 10 mass %, while the inclination which generating of the blot between colors generates

remarkably becomes large, there is an inclination to be hard coming to carry out the regurgitation of the ink from a nozzle smoothly, and it to become unstable. On the other hand, if the content of the compound shown by (1) formula becomes under 0.5 mass%, it will be hard coming to obtain the addition effectiveness. As for especially each color ink, it is desirable that the compound shown by (1) formula is included. This is because the homogeneity of image quality improves. Moreover, when the compound shown by (1) formula is included in color ink, other penetrating agents may be made to contain.

[0066] Moreover, in this invention, the water-soluble organic solvent contains from a viewpoint of desiccation prevention (moistness) in each ink. Although it will not be limited especially if such a water-soluble organic solvent is water solubility For example, ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, A polypropylene glycol, a butylene glycol, triethyleneglycol, Polyhydric alcohol, such as 1, 5-pentanediol, 1 and 2, 6-hexane triol, and a glycerol A pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, a cyclohexyl pyrrolidone, Alcohols, such as nitrogen-containing solvents, such as triethanolamine, ethanol, isopropyl alcohol, butyl alcohol, and benzyl alcohol, Or sulfur-containing solvents, such as thiodiethanol, CHIOJI glycerol, a sulfolane, and dimethyl sulfoxide, propylene carbonate, ethylene carbonate, etc. are mentioned.

[0067] Furthermore, as a water-soluble organic solvent contained in each ink used for this invention, one kind of solvent may be used independently, and two or more kinds of solvents may be mixed, and you may use it as a mixed solvent. Furthermore, as for the content of the water-soluble organic solvent in each ink, it is desirable that it is one to 60 mass % to the mass of ink, and it is more desirable that it is five to 40 mass %. The inclination for the effectiveness of sufficient desiccation prevention to no longer be acquired as the content of a water-soluble organic solvent is under 1 mass % becomes large. On the other hand, if the content of a water-soluble organic solvent exceeds 60 mass %, the viscosity of ink will become high

too much and the inclination for the dischargeability to fall will become large.

[0068] Furthermore, in order to adjust the wettability to the optical density, the image homogeneity, and the recorded material of an image etc. to each ink used for this invention, water soluble resin can also be added to extent which does not start blinding, regurgitation responsibility and regurgitation stability, preservation stability, etc. As such water soluble resin, the compound which has the hydrophilic structured division and the hydrophobic structured division can use it effectively, and, specifically, a condensed system polymer, an addition polymer, etc. are mentioned.

[0069] Furthermore, a polyester system polymer is mentioned as a condensed system polymer, and, specifically, the addition polymer of the monomer which has alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical as an addition polymer is mentioned.

[0070] Here, as an addition polymer, what was copolymerized combining suitably alpha which has a hydrophilic group, the monomer which has beta-ethylene nature partial saturation radical, and alpha which has a hydrophobic group and the monomer which has beta-ethylene nature partial saturation radical can be used, for example. Moreover, the homopolymer of alpha which has a hydrophilic group, and the monomer which has beta-ethylene nature partial saturation radical can also be used. [0071] As alpha which has the above-mentioned hydrophilic group, and a monomer which has beta-ethylene nature partial saturation radical The monomer which has a carboxyl group, a sulfonic group, a hydroxyl group, a phosphoric acid radical, etc. is mentioned. Specifically For example, an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, itaconic-acid monoester, A maleic acid, maleic-acid monoester, a fumaric acid, fumaric-acid monoester, A vinyl sulfonic acid, a styrene sulfonic acid, sulfonation vinyl naphthalene, Vinyl alcohol, acrylamide, methacryloxyethyl phosphate, Bis-methacryloxyethyl phosphate, METAKURIROOKISHIECHIRU phenyl acid phosphate, ethylene glycol dimethacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, etc. are

mentioned.

[0072] On the other hand, as alpha which has a hydrophobic group, and a monomer which has beta-ethylene nature partial saturation radical, styrene derivatives, such as styrene, alpha methyl styrene, and vinyltoluene, a vinyl cyclohexane, vinyl naphthalene, a vinyl naphthalene derivative, acrylic-acid alkyl ester, acrylic-acid phenyl ester, alkyl methacrylate ester, methacrylic-acid phenyl ester, methacrylic-acid cycloalkyl ester, crotonic-acid alkyl ester, itaconic-acid dialkyl ester, maleic-acid dialkyl ester, etc. are mentioned.

[0073] In addition, which structures, such as random, a block, and a graft copolymer, are sufficient as the copolymer obtained by copolymerizing the monomer which has an above-mentioned hydrophilic group and an above-mentioned hydrophobic group. As an example of a desirable copolymer, a styrene-styrene sulfonic-acid copolymer, A styrene-maleic-acid copolymer, a styrene-methacrylic-acid copolymer, A styrene-acrylic-acid copolymer, a vinyl naphthalene-maleic-acid copolymer, A vinyl naphthalene-methacrylic-acid copolymer, a vinyl naphthalene-acrylic-acid copolymer, An acrylic-acid alkyl ester-acrylic-acid copolymer, an alkyl methacrylate ester-methacrylic acid, A styrene-alkyl methacrylate ester-methacrylic-acid copolymer, A styrene-acrylic-acid alkyl ester-acrylic-acid copolymer, a styrene-methacrylic-acid phenyl ester-methacrylic-acid copolymer, a styrene-cyclohexyl methacrylate ester-methacrylic-acid copolymer, etc. are mentioned. [0074] Furthermore, copolymerization of the monomer which has a polyoxyethylene radical and a hydroxyl group may be suitably carried out to the above-mentioned copolymer. Moreover, in order to raise compatibility with the pigment which has an acid functional group on a front face and to improve distributed stability, copolymerization of monomer which has cationic functional group, for example, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate, N, and N-dimethylamino methacrylamide, N, and N-dimethylamino acrylamide, N-vinyl pyrrole, N-vinylpyridine,

N-vinyl pyrrolidone, the N-vinyl imidazole, etc. may be carried out suitably. Moreover, polystyrene sulfonate, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, A polyvinyl sulfonic acid, the Porialginic acid, a polyoxyethylene-polyoxypropylene-polyoxyethylene block copolymer, The formalin condensate of a naphthalene sulfonic acid, a polyvinyl pyrrolidone, Polyethyleneimine, polyamine, polyamides, polyvinyl imidazoline, An amino alkyl acrylate acrylamide copolymer, chitosan, Polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, Cellulosics, such as polyoxyethylene fatty acid amide, poly vinyl alcohol, polyacrylamide, a carboxymethyl cellulose, and carboxy ethyl cellulose, polysaccharide, its derivative, etc. can be used effectively. [0075] Although especially the hydrophilic group of water soluble resin is not limited, it is desirable that they are a carboxyl group or its salt for example. Thereby, when a carboxyl group is used especially for a hydrophilic group, a level with the condensation degree of the pigment in the paper able to obtain the optical density of enough images becomes is easy to be adjusted.

[0076] As for the copolymer whose hydrophilic group is an acidic group among these water soluble resin, it is desirable to use it in the state of a salt with a basic compound in order to raise water solubility. As a compound which forms these polymers and salts, alcoholic amines, such as fatty amines, such as alkaline metals, such as sodium, a potassium, and a lithium, monomethylamine, dimethylamine, and triethylamine, a mono-methanol amine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, and diisopropanolamine, ammonia, etc. can be used. Also especially in this, the basic compound of alkaline metals, such as sodium, a potassium, and a lithium, is used preferably. Alkaline metals are a strong electrolyte and this is considered to be because for it to be effective in promoting dissociation of a hydrophilic group. It is desirable to be neutralized 60% or more to the acid number of a copolymer as an amount of neutralization of water soluble resin, and it is more desirable than neutralized 80% or more to the acid number

of a copolymer. Moreover, these water soluble resin may be used independently, or may be used two or more kinds.

[0077] Each ink used for this invention may be made to contain the following additives in addition to the component explained above. That is, polysaccharide, such as cellulose, such as polyethyleneimine, polyamine, a polyvinyl pyrrolidone, a polyethylene glycol, methyl cellulose, ethyl cellulose, and carboxy ethyl cellulose, a glucose, a fructose, mannite, D-sorbitol, a dextran, xanthan gum, curdlan, a cycloamylose, and maltitol, and the derivative of those, other polymer emulsions, cyclodextrin, large annular amines, DIN DORIMA, crown ether, a urea and its derivative, an acetamide, etc. can be used.

[0078] Moreover, each ink used for this invention may be made to contain an anti-oxidant, an antifungal agent, an electric conduction agent, an ultraviolet ray absorbent, a chelating agent, etc. if needed. as a chelating agent -- ethylene-diamine-tetraacetic acid (EDTA), an iminodiacetic acid (IDA), ethylene diamine (o-hydroxyphenyl acetic acid) (EDDHA), nitrilotriacetic acid (NTA), a dihydroxyethyl glycine (DHEG), a transformer 1, 2-cyclohexanediamine tetraacetic acid (CyDTA), and Diethylenetriamines N, N, and N -- ' -- N' -- ' -- N' --5 acetic acid (DTPA) and the glycol ether diamines N, N, and N', an N'-tetraacetic acid (GEDTA), etc. are mentioned.

[0079] Moreover, in order to raise the cohesive force of the color material in the paper to each ink used for this invention at color ink, an electrolyte may be contained in extent out of which a secondary failure comes neither about blinding nor long term stability in addition to these.

[0080] as such an electrolyte -- alkali-metal ion, such as a lithium ion, sodium ion, and potassium ion, -- and Polyvalent metal ion, such as aluminum ion, barium ion, calcium ion, a copper ion, iron ion, magnesium ion, manganese ion, nickel ion, tin ion, titanium ion, and zinc ion, The salt of organic carboxylic acids, such as a hydrochloric acid, bromate, a hydroiodic acid, a sulfuric acid, a nitric acid, a phosphoric acid, thiocyanic acid and an acetic acid, oxalic acid, a lactic acid, a fumaric

acid, a fumaric acid, a citric acid, a salicylic acid, and a benzoic acid, and an organic sulfonic acid etc. is mentioned. Moreover, by dissociating underwater as an electrolyte, it is possible to use the matter used as an organic cation etc., and, specifically, the 1st class, the 2nd class, the 3rd class, the 4th class amines, those salts, etc. are mentioned.

[0081] As an electrolytic example, for example Alithium chloride, a sodium chloride, Potassium chloride, a sodium bromide, a potassium bromide, a sodium iodide, Potassium iodide, a sodium sulfate, a potassium nitrate, sodium acetate, The salt of alkaline metals, such as a potassium oxalate, a sodium citrate, and a benzoic-acid potassium, And an aluminum chloride, the aluminium bromide, an aluminum sulfate, an aluminium nitrate, Porous alum, aluminium potassium sulfate, aluminium acetate, Barium chloride, a barium bromide, a barium iodide, the barium oxide, a barium nitrate, CHIOAN acid barium, a calcium chloride, a calcium bromide, a calcium iodide, Nitrous-acid calcium, a calcium nitrate, calcium primary phosphate, thiocyanic acid calcium, Benzoic-acid calcium, calcium acetate, salicylic-acid calcium, tartaric-acid calcium, A calcium lactate, fumaric-acid calcium, calcium citrate, a copper chloride, A copper bromide, a copper sulfate, a copper nitrate, copper acetate, ferric chloride, iron bromide, iron iodide, an iron sulfate, Iron nitrate, oxalic acid iron, iron lactate, fumaric-acid iron, ferric citrate, a magnesium chloride, A magnesium bromide, magnesium iodide, magnesium sulfate, a magnesium nitrate, Magnesium acetate, magnesium lactate, a manganese chloride, a manganese sulfate, Manganese nitrate, phosphoric-acid 2 hydrogen manganese, manganese acetate, salicylic-acid manganese, The salt of polyvalent metal, such as benzoic-acid manganese, manganese lactate, a nickel chloride, nickel bromide, a nickel sulfate, nickel nitrate, nickel acetate, sulfuric-acid tin, a titanium chloride, a zinc chloride, a zinc bromide, a zinc sulfate, zinc nitrate, thiocyanic acid zinc, and zinc acetate, etc. is mentioned.

[0082] furthermore, as an example of the matter which serves

as an organic cation by dissociating underwater Tetra-alkyl ammonium salt, an alkylamine salt, a benzalkonium salt, An alkyl pilus JIUMU salt, an imidazolium salt, polyamine, etc. are mentioned. For example, isopropylamine, an isobutyl amine, tert butylamine, 2-ethylhexylamine, a nonyl amine, a dipropyl amine, diethylamine, A trimethylamine, triethylamine, dimethyl propylamine, ethylenediamine, Propylenediamine, a hexamethylenediamine, diethylenetriamine, Tetraethylenepentamine, diethanolamine, diethyl ethanolamine, Triethanolamine, tetramethyl ammoniumchloride, a tetraethylammonium star's picture, Dihydroxyethyl stearyl amine, 2-heptadecenyl-hydroxyethyl imidazoline, Lauryldimethyl benzyl ammoniumchloride, cetyl pyridinium chloride, steer lamination DOMECHIRUPIRIJIUMU chloride, a diaryl dimethylannmonium chloride polymer, a diaryl amine polymer, a monoallyl amine polymer, etc. are mentioned.

[0083] Also in the above-mentioned electrolyte, an aluminum sulfate, a calcium chloride, a calcium nitrate, calcium acetate, a magnesium chloride, a magnesium nitrate, magnesium sulfate, magnesium acetate, sulfuric-acid tin, a zinc chloride, zinc nitrate, a zinc sulfate, zinc acetate, an aluminium nitrate, a monoallyl amine polymer, a diaryl amine polymer, and a diaryl dimethylannmonium chloride polymer are preferably used from a viewpoint of the effectiveness of cohesive force.

[0084] In addition, the electrolyte and cationic matter which were explained above may be independently used into each color ink, or two or more sorts may use them, mixing. the electrolyte contained in each color ink -- and -- or as for the content of the cationic matter, it is desirable that it is 0.01 to 10 mass % in total to the gross mass of ink, and it is more desirable that it is 0.01 to 5 mass %. an electrolyte -- and -- or when the content of the cationic matter becomes under 0.01 mass %, it is in the inclination which becomes inadequate [the cohesive force of the pigment on recorded materials, such as paper,]. on the other hand -- an electrolyte -- and -- or if the content of the cationic matter exceeds 5 mass %, it will become easy

to generate the blinding in a nozzle etc.

[0085] Hereafter, the suitable operation gestalt of the ink jet record approach of this invention is explained. Especially if the ink jet record approach of this operation gestalt is the approach of printing using the ink jet ink of this invention described previously, it will not be limited, for example, a method with well-known piezo ink jet method, heat ink jet method, etc. may be used for it. however -- the case where it sees from a viewpoint which realizes improvement in image resolution, keeping the printing speed of an ink jet printer high enough -- ink jet record of this invention -- service water -- since generating of the blot of each ink used for a sex color ink set between colors can fully prevent and is excellent in the color enhancement, regurgitation stability, and mothball stability of each ink, it is desirable to adopt a heat ink jet recording method. Moreover, especially the equipment used in the ink jet record approach of this invention is not limited, carries the recording device and intermediate-field copy which carried the heater for controlling DORAINGU of the usual ink jet recording device and ink for example, etc., and after it prints a record ingredient to intermediate field, it may use the recording device imprinted to record media, such as paper.

[0086] Moreover, when adopting a heat ink jet recording method in the ink jet record approach of this invention, it is desirable to apply to the ink jet record approach which records by making a liquid ink drop breathe out from an orifice according to a record signal. And it is desirable to adjust so that the ink droplet mass breathed out by 1 time of each color ink may become less than the ink droplet mass breathed out by 1 time of black ink in this case. Thereby, the gradation nature of a color picture and the balance of black concentration improve. If the ink droplet mass breathed out by 1 time of each color ink becomes less than the ink droplet mass breathed out by 1 time of black ink, since the dot of color ink will become large, the lap between colors is large and it becomes easy to generate the blot between colors here.

[0087] Furthermore, as for the mass of the ink droplet breathed out by 1 time of each color ink in this case, it is desirable that they are 20 or less ngs, and it is more desirable that it is 1-10ng. It becomes possible to adjust easily to the level which can acquire sufficient optical density when controlling appropriately osmosis into the record medium of ink, and the diffusion to the direction of a record-medium front face, and printing them by controlling the mass of the ink droplet breathed out by 1 time of each color ink in the range of 20 or less ngs, and quick-drying [sufficient]. Here, when the mass of the ink droplet breathed out by 1 time of each color ink exceeds 20ng(s), there is an inclination for generating of the blot between colors to become remarkable.

[0088]

[Example] the following, an example, and the example of a comparison -- mentioning -- ink jet record of this invention -- service water -- although the contents of the ink jet record approach using a sex color ink set and this are explained in more detail, this invention is not limited to these examples at all.

[0089] first, ink jet record of this invention which has the presentation which prepares 16 sorts of pigment dispersing elements shown below, uses these any they are, and is shown below -- service water -- nine sorts of ink for examples for using it for the example of a sex color ink set and ten sorts of ink for using it for the example of a comparison were prepared. The physical-properties value which shows the description of each of these ink is shown in Table 1.

[0090] next, each prepared ink -- combining -- ink jet record of an example 1 - an example 5 -- service water -- a sex color ink set and ink jet record of the example 1 of a comparison - the example 5 of a comparison -- service water -- the sex color ink set was created.

[0091] After processing with a <black pigment dispersing element 1> pigment Special Black 4 (Degussa make) 3-amino-N-ethyl pilus JIUMU star's picture, the high-pressure homogenizer distributed

for 10 minutes, having mixed with pure water and stirring so that pH regulator may be added and solid content concentration may become 10% of the weight. Centrifugal separation processing (5000rpmx 10 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. When it investigated whether self-distribution of a pigment would be possible by the approach indicated in the text, it was checked that self-distribution is possible.

[0092] After mixing [pure water and] and stirring the pigment dispersion liquid Cabojet200 (Cabot Corp. make) in which self-distribution in <black pigment dispersing element 2> water is possible so that solid content concentration may become 10% of the weight, centrifugal separation processing (5000rpmx 10 minutes) was carried out, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. When it investigated whether self-distribution of a pigment would be possible by the approach indicated in the text, it was checked that self-distribution is possible.

[0093] After mixing [pure water and] and stirring the pigment dispersion liquid Cabojet300 (Cabot Corp. make) in which self-distribution in <black pigment dispersing element 3> water is possible so that solid content concentration may become 10% of the weight, centrifugal separation processing (5000rpmx 10 minutes) was carried out, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. When it investigated whether self-distribution of a pigment would be possible by the approach indicated in the text, it was checked that self-distribution is possible.

[0094] It processed by the sulfanilic acid and the sodium nitrite to the <cyanogen pigment dispersing element 1> cyanogen pigment (C. I. Pigment Blue 15:3), and the processing color pigment which had a $C_6H_4SO_3-Na^+$ radical in the front face was obtained. After purification processing, it mixed with pure water and centrifugal separation processing (5000rpmx 20 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out so that solid content

concentration might become 10% of the weight, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. When it investigated whether self-distribution of a pigment would be possible by the approach indicated in the text, it was checked that self-distribution is possible.

[0095] It processed by the anthranilic acid and the sodium nitrite to the <cyanogen pigment dispersing element 2> cyanogen pigment (C. I. Pigment Blue 15:3), and the processing color pigment which had a $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}-\text{Na}^+$ radical in the front face was obtained. After purification processing, it mixed with pure water and centrifugal separation processing (5000rpm x 20 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out so that solid content concentration might become 10% of the weight, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. When it investigated whether self-distribution of a pigment would be possible by the approach indicated in the text, it was checked that self-distribution is possible.

[0096] It processed by the sulfanilic acid and the sodium nitrite to <Magenta pigment dispersing element 1> Magenta pigment C.I. Pigment Red-122, and the processing color pigment which had a $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3-\text{Na}^+$ radical in the front face was obtained. After purification processing, it mixed with pure water and centrifugal separation processing (5000rpm x 20 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out so that solid content concentration might become 10% of the weight, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. When it investigated whether self-distribution of a pigment would be possible by the approach indicated in the text, it was checked that self-distribution is possible.

[0097] It processed by the anthranilic acid and the sodium nitrite to <Magenta pigment dispersing element 2> Magenta pigment C.I. Pigment Red-122, and the processing color pigment which had a $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}-\text{Na}^+$ radical in the front face was obtained. After purification processing, it mixed with pure water and centrifugal separation processing (5000rpm x 20 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out so that solid content

concentration might become 10% of the weight, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. When it investigated whether self-distribution of a pigment would be possible by the approach indicated in the text, it was checked that self-distribution is possible.

[0098] It processed by the sulfanilic acid and the sodium nitrite to <yellow pigment dispersing element 1> yellow pigment C.I. Pigment Yellow-74, and the processing color pigment which had a $C_6H_4SO_3-Na^+$ radical in the front face was obtained. After purification processing, it mixed with pure water and centrifugal separation processing (5000rpm x 20 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out so that solid content concentration might become 10% of the weight, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. When it investigated whether self-distribution of a pigment would be possible by the approach indicated in the text, it was checked that self-distribution is possible.

[0099] It processed by the anthranilic acid and the sodium nitrite to <yellow pigment dispersing element 2> yellow pigment C.I. Pigment Yellow-74, and the processing color pigment which had a $C_6H_4COO-Na^+$ radical in the front face was obtained. After purification processing, it mixed with pure water and centrifugal separation processing (5000rpm x 20 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out so that solid content concentration might become 10% of the weight, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. When it investigated whether self-distribution of a pigment would be possible by the approach indicated in the text, it was checked that self-distribution is possible.

[0100] Four mass sections, in addition the neutralized dispersant water solution were created for the potassium hydroxide in <black pigment dispersing element A> styrene / acrylic-acid copolymer 20 mass section (the copolymerization ratio 50 / 50 mols, polymerization average molecular weight 8000). The pure-water 190 mass section was added to the dispersant water-solution 40 mass section, and it supplied after stirring, stirring the

pigment Black pearls L (Cabot Corp. make) 40 mass section. The high-pressure homogenizer was made to distribute after stirring for 10 minutes for 20 minutes, stirring. Centrifugal separation processing (5000rpm x 10 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. The pigment concentration of these pigment dispersion liquid was computed by the dry rise, and it diluted with pure water so that pigment concentration might become 10% of the weight.

[0101] Four mass sections, in addition the neutralized dispersant water solution were created for the potassium hydroxide in <cyanogen pigment dispersing element A> styrene / acrylic-acid copolymer 20 mass section (the copolymerization ratio 50 / 50 mols, polymerization average molecular weight 8000). the dispersant water-solution 40 mass section -- the pure-water 190 mass section -- adding -- after stirring and pigment C.I. Pigment Blue-15 -- 40 mass sections -- it supplied, stirring. The high-pressure homogenizer was made to distribute after stirring for 10 minutes for 20 minutes, stirring. Centrifugal separation processing (5000rpm x 20 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. The pigment concentration of these pigment dispersion liquid was computed by the dry rise, and it diluted with pure water so that pigment concentration might become 10% of the weight.

[0102] Four mass sections, in addition the neutralized dispersant water solution were created for the potassium hydroxide in <cyanogen pigment dispersing element B> styrene / acrylic-acid copolymer 20 mass section (the copolymerization ratio 50 / 50 mols, polymerization average molecular weight 8000). the dispersant water-solution 40 mass section -- the pure-water 190 mass section -- adding -- after stirring and pigment C.I. Pigment Blue-15 -- 40 mass sections -- it supplied, stirring. The high-pressure homogenizer was made to distribute after stirring for 10 minutes for 15 minutes, stirring. Centrifugal separation processing (5000rpm x 10 minutes) of the obtained dispersion

liquid was carried out, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. The pigment concentration of these pigment dispersion liquid was computed by the dry rise, and it diluted with pure water so that pigment concentration might become 10% of the weight.

[0103] Four mass sections, in addition the neutralized dispersant water solution were created for the potassium hydroxide in <Magenta pigment dispersing element A> styrene / acrylic-acid copolymer 20 mass section (the copolymerization ratio 50 / 50 mols, polymerization average molecular weight 8000). the dispersant water-solution 40 mass section -- the pure-water 190 mass section -- adding -- after stirring and pigment C.I. Pigment Red-122 -- 40 mass sections -- it supplied, stirring. The high-pressure homogenizer was made to distribute after stirring for 10 minutes for 20 minutes, stirring. Centrifugal separation processing (5000rpm x 20 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. The pigment concentration of these pigment dispersion liquid was computed by the dry rise, and it diluted with pure water so that pigment concentration might become 10% of the weight.

[0104] Four mass sections, in addition the neutralized dispersant water solution were created for the potassium hydroxide in <Magenta pigment dispersing element B> styrene / acrylic-acid copolymer 20 mass section (the copolymerization ratio 50 / 50 mols, polymerization average molecular weight 8000). the dispersant water-solution 40 mass section -- the pure-water 190 mass section -- adding -- after stirring and pigment C.I. Pigment Red-122 -- 40 mass sections -- it supplied, stirring. The high-pressure homogenizer was made to distribute after stirring for 10 minutes for 15 minutes, stirring. Centrifugal separation processing (5000rpm x 10 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. The pigment concentration of these pigment dispersion liquid was computed by the dry rise, and it diluted with pure water so that pigment concentration

might become 10% of the weight.

[0105] Four mass sections, in addition the neutralized dispersant water solution were created for the potassium hydroxide in <yellow pigment dispersing element A> styrene / acrylic-acid copolymer 20 mass section (the copolymerization ratio 50 / 50 mols, polymerization average molecular weight 8000). the dispersant water-solution 40 mass section -- the pure-water 190 mass section -- adding -- after stirring and pigment C.I. Pigment Yellow-74 -- 40 mass sections -- it supplied, stirring. The high-pressure homogenizer was made to distribute after stirring for 10 minutes for 20 minutes, stirring. Centrifugal separation processing (5000rpm x 20 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. The pigment concentration of these pigment dispersion liquid was computed by the dry rise, and it diluted with pure water so that pigment concentration might become 10% of the weight.

[0106] Four mass sections, in addition the neutralized dispersant water solution were created for the potassium hydroxide in <yellow pigment dispersing element B> styrene / acrylic-acid copolymer 20 mass section (the copolymerization ratio 50 / 50 mols, polymerization average molecular weight 8000). the dispersant water-solution 40 mass section -- the pure-water 190 mass section -- adding -- after stirring and pigment C.I. Pigment Yellow-74 -- 40 mass sections -- it supplied, stirring. The high-pressure homogenizer was made to distribute after stirring for 10 minutes for 15 minutes, stirring. Centrifugal separation processing (5000rpm x 10 minutes) of the obtained dispersion liquid was carried out, and the supernatant was extracted 80% of the weight to the whole quantity. The pigment concentration of these pigment dispersion liquid was computed by the dry rise, and it diluted with pure water so that pigment concentration might become 10% of the weight.

[0107] [Ink for examples] Using the black pigment dispersing elements 1-3 described previously, the cyanogen pigment dispersing elements 1 and 2, the Magenta pigment dispersing

elements 1 and 2, and the yellow pigment dispersing elements 1 and 2, the black ink 1-3 which is ink for examples which has the following presentations, cyanogen ink 1 and 2, Magenta ink 1 and 2, and yellow ink 1 and 2 were prepared so that gross mass might serve as the 100 mass sections. On the occasion of preparation of each of these ink, other components are added to each pigment dispersing element by predetermined concentration, it filtered with the 2-micrometer filter after mixing and stirring, and each ink was obtained.

[0108] The <black ink 1> black pigment dispersing element 1 -- 30 mass sections diethylene glycol -- Ten mass sections propylene glycol -- [-- Two mass sections urea / -- 6 mass **** / -- Remainder] Ten mass sections SAFI Norian 465 (Nissin Chemical make) -- Three mass sections ethanol [0109] Except having considered as the black pigment dispersing elements 2 and 3, respectively, the <black ink 2 and 3> pigment was made the same presentation as black ink 1, and was prepared.

[0110] The <cyanogen ink 1> cyanogen pigment dispersing element [-- One mass section ethanol / -- Two mass sections urea / -- 6 mass **** -- Remainder] 1 -- 30 mass sections diethylene glycol -- 18 mass sections diethylene-glycol monobutyl ether -- One mass section SAFI Norian 465 (Nissin Chemical make) [0111] Except having considered as the cyanogen pigment dispersing element 2, the Magenta pigment dispersing elements 1 and 2, and the yellow pigment dispersing elements 1 and 2, respectively, cyanogen ink 2, Magenta ink 1 and 2, and the <yellow ink 1 and 2> pigment were made the same presentation as cyanogen ink 1, and were prepared.

[0112] [Ink for the examples of a comparison] The black pigment dispersing element A described previously, the cyanogen pigment dispersing elements A and B, the Magenta pigment dispersing elements A and B, the yellow pigment dispersing elements A and B, the black pigment dispersing element 1, the cyanogen pigment dispersing element 1, the Magenta pigment dispersing element 1, and yellow pigment dispersing element 1 It used, and the black ink A which is ink for the examples of a comparison which has

the following presentations, cyanogen ink A-C, Magenta ink A-C, and yellow ink A-C were prepared so that gross mass might serve as the 100 mass sections. Other components were added to each pigment dispersing element by predetermined concentration, on the occasion of preparation of each of these ink, when each color pigment dispersing element A was used after mixing and stirring and 2 micrometers and each color pigment dispersing element B were used, it filtered with the 5-micrometer filter, and each ink was obtained. In addition, the presentation of each ink of black ink A, cyanogen ink A-C, Magenta ink A-C, and yellow ink A-C was prepared so that it might be classified according to the sign of the "A-C" as follows.

[0113] <Each ink A and B> each pigment dispersing elements [-- 2.5 mass sections ethanol / -- Two mass sections urea / -- 6 mass **** / -- Remainder] A and B -- 30 mass sections diethylene glycol -- Ten mass sections diethylene-glycol monobutyl ether -- 2.5 mass sections SAFI Norian 465 (Nissin Chemical make) [0114] <Each color ink C> each pigment dispersing element [-- 0.05 mass sections ethanol / -- Two mass sections urea / -- 6 mass **** / -- Remainder] 1 -- 30 mass sections diethylene glycol -- Ten mass sections propylene glycol -- Ten mass sections SAFI Norian 104 (Nissin Chemical make) [0115] The physical-properties value of each of these ink is shown in Table 1. In addition, the physical-properties value of each ink shown in Table 1 was measured with the following measuring methods.

(1) It measured in pH23 degree C of ink, and the environment of 55%RH using the glass electrode.

(2) It measured using the UIRUHERUMI mold surface tension balance in the environment of the surface tension of 23 degrees C of ink, and 55%RH.

(3) the bottom of 23 degrees C of contact angles of ink, and the 50%RH environment -- each -- ink 4.0 microl was set on regular paper FX-L paper (Fuji Xerox make), and the dynamic contact angle was measured from measurement initiation to 1000 seconds using FIBRO 1100 DAT MKII (product made from FIBRO system) equipment. The value for 0.1 seconds was read in measurement initiation.

[0116] (4) Ink viscosity LEOmat 115 (product made from Contraves) equipment was used. Measurement was performed at 23 degrees C and the shear rate was performed by 1400s⁻¹.

(5) Measurement of the mean-particle-diameter volume mean particle diameter of the particulate material of the pigment in ink and number average particle size used micro truck UPA grading analysis 9340 [a total of] (product made from Leeds & Northrup). The ink of 5mL(s) was put into the measurement cel, as an input parameter, the viscosity of ink was inputted into viscosity, it inputted the consistency of a pigment into the consistency of a particulate material, and measurement measured at 23 degrees C.

[0117] (6) The particle size distribution of the field 0.5 micrometers or more which exists in the big and rough particle number ink in ink were measured using AccusizerTM770 Optical Particles Sizer (product made from Particle Sizing Systems). At the time of Accusizer measurement, the consistency of a pigment was inputted as a consistency of a particulate material, and it diluted and measured ink 2microl to 50ml deionized water. The desired particle number was read in the former data table of the acquired particle size distribution, and the particle number was converted into 1microL. Since the aperture of the filter nearest to [since the aperture of the filter nearest to the delivery currently used for the recording head used for black ink is 15 micrometers / ink / black] the delivery currently used for the recording head which uses the particle number of 5 micrometers or more which is the magnitude of 1/the 3 for color ink was 6 micrometers, it read the particle number of 2 micrometers or more which is the magnitude of 1/the 3 about each color ink.

[0118] Next, it considered as the color ink set, combining above-mentioned black ink and color ink as follows.

[0119] [Example color ink set] (example 1) black ink 1, cyanogen ink 1, Magenta ink 1, and yellow ink 1 were combined.

[0120] (Example 2) Black ink 2, cyanogen ink 1, Magenta ink 1,

and yellow ink 1 were combined.

[0121] (Example 3) Black ink 2, cyanogen ink 2, Magenta ink 2, and yellow ink 2 were combined.

[0122] (Example 4) Black ink 3, cyanogen ink 1, Magenta ink 1, and yellow ink 1 were combined.

[0123] (Example 5) Black ink 3, cyanogen ink 2, Magenta ink 2, and yellow ink 2 were combined.

[0124] [Example color ink set of comparison] (example 1 of comparison) black ink A, cyanogen ink A, Magenta ink A, and yellow ink A were combined.

[0125] (Example 2 of a comparison) Black ink A, cyanogen ink 1, Magenta ink 1, and yellow ink 1 were combined.

[0126] (Example 3 of a comparison) Black ink 1, cyanogen ink A, Magenta ink A, and yellow ink A were combined.

[0127] (Example 4 of a comparison) Black ink A, cyanogen ink C, Magenta ink C, and yellow ink C were combined.

[0128] (Example 5 of a comparison) Black ink 3, cyanogen ink B, Magenta ink B, and yellow ink B were combined.

[0129] [A characterization trial of the aqueous color ink set for ink jet record]

(1) ink jet record of the example of the mothball stability above, and the example of a comparison -- service water -- each ink was put in and sealed to height of 9cm to the glass tube about each ink with which the sex color ink set was equipped, and it was kept for one month at 60 degrees C. the ink jet record which measures the permeability in 600nm with a U-3210 mold recording spectrophotometer (Hitachi make) after extracting the ink from the upper part to 3cm and diluting with pure water 3000 times, and is equipped with the mothball stability of each ink, i.e., each of these ink, -- service water -- the mothball stability of a sex color ink set was compared. In addition, the difference of the permeability before and behind 0; storage evaluated each ink under the valuation basis to which it was presupposed that the difference of the permeability before and behind less than 2% and x; storage exceeds 2% about the measured value of each obtained ink. The result is shown in Table 2.

[0130] and evaluation of each obtained ink -- being based -- ink jet record of an example and the example of a comparison -- service water -- the mothball stability of a sex color ink set was evaluated. In addition, x from which all the ink in which it 0; Has the valuation basis at this time has obtained evaluation of 0 in the evaluation standard of the long term stability in Table 2; it was presupposed that at least one of the ink which it has has obtained evaluation of x in the evaluation standard of the long term stability in Table 2. The result is shown in Table 3.

[0131] next, ink jet record of the above-mentioned example and the example of a comparison -- service water -- using the sex color ink set, it actually printed and printing properties, such as a degree of the blot between the colors when printing, as shown below, the color enhancement of each ink, and the regurgitation stability of ink, were evaluated. In addition, evaluation of a printing property was performed under 23 degrees C and the 55%RH environment by the heat ink jet printer printable full color made as an experiment. And printing was performed by making 1drop form by impressing two or more pulses to ink. The recording head prepared two sorts of 400dpi, 160 nozzles, 800dpim, and 160 nozzles. In black ink, a former head and color ink used the latter head.

[0132] in addition, all ink jet records of the example used here and the example of a comparison -- service water -- it was checked about the sex color ink set that the regurgitation weight per time has more black ink than each color ink. In addition, the filter nearest to the delivery currently used for the former head used the thing of 15 micrometers of apertures, and the filter in a latter head used the thing of 6 micrometers of apertures.

[0133] (2) the image described 2cmx10cm to the optical-density regular paper FX-L paper (Fuji Xerox make) of the color-enhancing-1:monochrome section image of each ink, and 4024 paper (Xerox Corp. make) -- printing -- an after [one day neglect] and optical-density total -- five places of arbitration were measured using X-Rite MODEL404 (product made from X-Rite), and

the average was calculated. And about the measured value of each obtained ink, each ink was evaluated under the valuation basis made into more than 0;1.0 and less than [x;1.0]. The result is shown in Table 2.

[0134] and evaluation of each obtained ink -- being based -- ink jet record of an example and the example of a comparison -- service water -- the sex color ink set was evaluated. In addition, x from which all the ink in which it 0; Has the valuation basis at this time has obtained evaluation of 0 in the evaluation standard of the optical density in Table 2; it was presupposed that at least one of the ink which it has has obtained evaluation of x in the evaluation standard of the optical density in Table 2. The result is shown in Table 3.

[0135] (3) Color-enhancing-2 of each ink : the image described 2cmx10cm was printed to monochrome section image homogeneity regular paper FX-L paper (Fuji Xerox make) and 4024 paper (Xerox Corp. make), and organic-functions evaluation of whether there is any irregular color was carried out. in addition, with no 0; irregular color in this case -- each ink was evaluated under the valuation basis it was presupposed that there is a x; irregular color. The result is shown in Table 2.

[0136] and evaluation of each obtained ink -- being based -- ink jet record of an example and the example of a comparison -- service water -- the sex color ink set was evaluated. In addition, x from which all the ink in which it 0; Has the valuation basis at this time has obtained evaluation of 0 in the evaluation standard of monochrome section image homogeneity in Table 2; it was presupposed that at least one of the ink which it has has obtained evaluation of x in the evaluation standard of monochrome section image homogeneity in Table 2. The result is shown in Table 3.

[0137] (4) the pattern which printed each color ink for the black alphabetic character of ten points in the back to color blot regular paper FX-L paper (Fuji Xerox make) and 4024 paper (Xerox Corp. make) -- creating -- ink jet record of an example and the example of a comparison -- service water -- organic-functions

evaluation of the blot of the alphabetic character section at the time of printing using a sex color ink set was carried out. in addition, the basis of the valuation basis made impossible [the decipherment of x; kanji and a hiragana which can be deciphered] for a part although a part of **; kanji with which 0; kanji and all hiraganas are reproduced satisfactory in this case is not reproduced -- ink jet record -- service water -- the sex color ink set was evaluated. The result is shown in Table 3.

[0138] (5) Regurgitation stability -1 : when it was left in the condition of not capping a nozzle side under 23 degrees C and the 50%RH environment after a regurgitation halt using the ink jet recording device in which blinding generating carried out the degree prototype and the regurgitation was made to resume, neglect time amount until it produces the image turbulence by blinding generating of the nozzle for every ink was measured. And about the acquired measuring time, the regurgitation stability of each ink was evaluated under the valuation basis made into more than 0;15 second, less than [more than **;5 second 15 second], and less than [x;5 second]. The result is shown in Table 2.

[0139] and evaluation of each obtained ink -- being based -- ink jet record of an example and the example of a comparison --servicewater--thesexcolorinksetwasevaluated. In addition, x from which all the ink in which it 0; Has the valuation basis at this time has obtained evaluation of 0 in the evaluation standard of the degree of blinding generating in Table 2; it was presupposed that at least one of the ink which it has has obtained evaluation of ** or x in the evaluation standard of the degree of blinding generating in Table 2. The result is shown in Table 3.

[0140] (6) Regurgitation stability -2 : the Kogation evaluation prototype printer was used, continuation injection of the 1x108 pulses was carried out per one nozzle, and the rate of change to the diameter of an initial dot of the diameter of a dot on FX-L paper (Fuji Xerox make) was measured. And the regurgitation

stability of each ink was evaluated under the valuation basis made less than [0;5%], less than [more than **;5%10%], and more than x;10% to the obtained measured value. The result is shown in Table 2.

[0141] and evaluation of each obtained ink -- being based -- ink jet record of an example and the example of a comparison -- servicewater -- the sex color ink set was evaluated. In addition, x from which all the ink in which it 0; Has the valuation basis at this time has obtained evaluation of 0 in the evaluation standard of the Kogation evaluation in Table 2; it was presupposed that at least one of the ink which it has has obtained evaluation of ** or x in the evaluation standard of the Kogation evaluation in Table 2. The result is shown in Table 3. In addition, among Table 3, in black ink and C, cyanogen ink and M show Magenta ink and Y shows [Bk] yellow ink, respectively.

[0142]

[Table 1]

[0143]

[Table 2]

[0144]

[Table 3]

[0145]

[Effect of the Invention] the ink jet record which according to this invention generating of the blot between colors could fully prevent and was excellent in the color enhancement, regurgitation stability, and mothball stability of each ink as explained above -- service water -- the ink jet record approach using a sex color ink set and this can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121434

(P2002-121434A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2000-312311(P2000-312311)

(22) 出願日 平成12年10月12日 (2000. 10. 12)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 堀之内 京子

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 鈴木 淳司

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水性カラーインクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 色間の滲みの発生が十分に防止可能であり、各インクの発色性、吐出安定性及び長期保存安定性に優れたインクジェット記録用水性カラーインクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供すること。

【解決手段】 インクジェット記録用水性カラーインクセットは、ブラックインクを備え、更にカラーインクとしてシアンインクと、マゼンタインクと、イエローインクとを少なくとも備えたインクジェット記録用水性カラーインクセットであって、ブラックインクと各カラーインクとは水に自己分散可能な顔料が含有されており、前記顔料の分散粒子の体積平均粒径が20～150nmであり、かつ、当該体積平均粒径を分散粒子の数平均粒径にて除した値が1.5～3.0であり、ブラックインクの表面張力が25～55mN/mであり、各カラーインクの表面張力が25～45mN/mであることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブラックインクを備え、更にカラーインクとしてシアンインクと、マゼンタインクと、イエローインクとを少なくとも備えたインクジェット記録用水性カラーインクセットであって、

前記ブラックインクと前記各カラーインクとは水に自己分散可能な顔料が含有されており、

前記顔料の分散粒子の体積平均粒径が20～150nmであり、かつ、当該体積平均粒径を前記分散粒子の数平均粒径にて除した値が1.5～3.0であり、

前記ブラックインクの表面張力が25～55mN/mであり、

前記各カラーインクの表面張力が25～45mN/mであることを特徴とするインクジェット記録用水性カラーインクセット。

【請求項2】 前記ブラックインクの普通紙に対する接触角が30～110°であり、かつ、前記各カラーインクの普通紙に対する接触角がそれぞれ30～70°であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用水性カラーインクセット。

【請求項3】 前記ブラックインクに含有される前記顔料の表面親水基と前記各カラーインクに含有される前記顔料の表面親水基が異なることを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット記録用水性カラーインクセット。

【請求項4】 請求項1～3の何れかに記載のインクジェット記録用水性カラーインクセットを用いて印字することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録用水性カラーインクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット方式のカラープリンターは、ノズル、スリットあるいは多孔質フィルム等から液体あるいは溶融固体インクを吐出し、紙、布、フィルム等に記録を行うものであり、小型、安価、静寂性等の利点を有することが知られている。そして、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式、および、インクに熱エネルギーを作用させて記録を行う熱インクジェット方式等が開発され、印字速度の高速化や、画像解像度の向上が図られている。このようなインクジェット記録方式に使用されるインクジェットインクとしては水溶性染料を含有するものと顔料を含有するものがある。特に、顔料を含有するインクは、耐水性、耐光性に優れ、かつ高い光学濃度の画質を得ることができることから近年様々なものが開発されている。

【0003】そして、カラーインクジェットプリンターの印字速度の高速化や画像解像度の向上を実現する観点

から、これに搭載されるインクジェット記録用水性カラーインクセットに使用される複数色のインクジェット記録用水性カラーインクには、(1)単色画像での滲みの発生、及び、混色印字したときの色間の滲み(ブリーディング)の発生がなく高い光学濃度で均一な画像が得られること、(2)ヘッドの吐出ノズルから噴射されるインクの吐出安定性、吐出応答性が優れており、ノズル先端でのインクの目詰まりが発生しないこと、(3)長期保存安定性に優れること、(4)紙上での耐擦っか性に優れ、かつ紙上でのインクの乾燥速度が十分に大きいこと、(5)耐水性、耐光性等の画像堅牢性が高いこと、等が要求されている。

【0004】以上のような要求に対して、例えば、特開平7-1837号公報には、pH感応性分散剤と顔料とを含むインクと、紙等の被記録材上でこの顔料を析出させる際に有利なpHの値を有するインクとを組み合わせることにより、混色印字したときの色間の滲みの発生防止を図ったインクジェット記録用水性カラーインクセットが提案されている。また、特開平10-272768号公報には、ブラックインクである黒色エマルジョンインクと、このブラックインクよりも高いイオン強度を有するカラーインクとの組み合わせで顔料の凝集を引き起こさせることにより、混色印字したときの色間の滲みの発生防止を図ったインクジェット記録用水性カラーインクセットが提案されている。

【0005】更に、特開平6-1936号公報には、色剤として顔料を含みかつ表面張力が40mN/m以上であるブラックインクと、色剤として染料を含みかつ浸透剤としてアセチレングリコールを含むカラーインクとを用いることにより、ブラックインクとカラーインクとの間に生じる被記録材に対する浸透性の違いを利用して、混色印字したときの色間の滲みの発生防止を図ったインクジェット記録用水性カラーインクセットが提案されている。

【0006】また、特開平5-155006号公報には、イエロー、マゼンタ及びシアンの各色を呈する特定の顔料と水溶性樹脂を含むカラーインクとカーボンブラック(CB)を含有するブラックインクとを組み合わせることにより、各インクの耐水性・耐光性等の画像堅牢性の改善を図った画像形成方法が提案されている。

【0007】更に、特開平9-279069号公報には、界面活性剤と多価金属塩と顔料とを含むカラーインクと、カーボンブラック、樹脂エマルジョン及び/又は無機酸化物コロイドを含むブラックインクとを組み合わせ、被記録材上の各インク同士の接触による増粘・凝集効果により、混色印字したときの色間の滲みの発生防止を図ったインクジェット記録方法が提示されている。

【0008】また、インク中に含有させる顔料として、いわゆる水に自己分散可能な顔料を使用し、インク中に添加する高分子分散剤や界面活性剤の添加量を低減することにより、分散安定性の向上を図った様々なインクジ

ェット記録用水性顔料インクセットが、米国特許5571311号公報、特開平6-128517号公報、特公平1-49369号、特開平5-230410号公報、特開平8-3498号公報、特開平8-283596号公報、特開平11-80579号公報、特開平10-110111号公報にそれぞれ提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平7-1837号公報に記載のインクジェット記録用水性カラーインクセットにおいては、pH感応性分散剤等の析出物がノズル内に付着してしまい、各インクの円滑な吐出が妨げられたり、吐出されるインク滴の飛翔方向性の乱れが発生してしまうという問題があった。特に、このような問題は、熱インクジェット方式において顕著であり、pH感応性分散剤等の析出物が熱ストレスのかかる発熱ヒーター上に生成し易くなり、発熱ヒーター近くに位置するインク中の顔料の分散安定性が著しく低下して不安定になるという問題があった。

【0010】また、特開平10-272768号公報に記載のインクジェット記録用水性カラーインクセットにおいても、特に、熱インクジェット方式に用いた場合に、ヒーター上に顔料の凝集体が析出し易く、上記と同様の問題が発生していた。

【0011】更に、特開平6-1936号公報に記載のインクジェット記録用水性カラーインクセットにおいては、カラーインク中に染料が使用されており十分な耐水性と耐光性とを得ることは困難であった。

【0012】また、特開平5-155006号公報に記載の画像形成方法においては、各インクに含有させる顔料の分散剤として水溶性樹脂を用いるため泡が発生し易く、この泡による印字ぬけの発生が起り易いという問題があった。これに加えて、このようなインクを熱インクジェット方式に適用した場合には、先に述べたように、発熱ヒーター上に熱ストレスによる顔料の凝集が発生し、ノズルからの各インクの円滑な吐出が阻害されやすく、安定な吐出が行いにくくなり易いという問題が生じていた。更に、この場合には、各インクの長期保存安定性も不十分であった。

【0013】また、特開平9-279069号公報に記載のインクジェット記録方法に使用するインク内に含有されている多価金属塩、樹脂エマルジョン、無機酸化物コロイドはいずれもヒーター上に析出物や凝集物を発生させる原因となり、特に長時間印字を行うと、次第にノズルからの安定したインクの吐出が困難となる問題があった。また、インクに含まれる多価金属塩、無機酸化物コロイド等による影響によりインクの長期保存安定性が十分に得られていなかった。

【0014】更に、米国特許5571311号公報、特開平6-128517号公報、特公平1-49369号、特開平5-230410号公報、特開平8-3498号公報、特開平8-283596号公報、特開平11-80579号公報、特開平10-110111号公報に記載のイ

ンクジェット記録用水性顔料インクセットにおいては、混色印字したときの色間の滲みの発生防止については検討されておらず、これに関しては不十分であった。

【0015】本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、色間の滲みの発生が十分に防止可能であり、各インクの発色性、吐出安定性及び長期保存安定性に優れたインクジェット記録用水性カラーインクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、ブラックインクとカラーインクに使用する色材として、分散剤を添加せずともインク中において安定した分散状態を保持し易い水に自己分散可能な顔料を使用した場合、各インク中における顔料の分散粒子の粒径を所定の範囲内に調節すると共に、ブラックインクの有する浸透性とカラーインクの有する浸透性との間に所定の差異を持たせることにより、色間の滲みの度合いが低減でき、然も、各インクの発色性、吐出安定性及び長期保存安定性を同時に向上させることが可能となることを見出した。

【0017】そして、本発明等は、顔料の分散粒子の体積平均粒径を20～150nmに調節し、かつ、当該体積平均粒径を顔料の分散粒子の数平均粒径にて除した値を1.5～3.0に調節した条件のもとで、ブラックインクの有する浸透性とカラーインクの有する浸透性とをそれぞれの表面張力の測定値により定量化して表現すると、ブラックインクの表面張力が25～55mN/mであり、カラーインクの表面張力が25～45mN/mである場合に、色間の滲みの発生を最も効果的に防止でき、然も、各インクの発色性、吐出安定性及び長期保存安定性も同時に向上させることが可能となることを見出し、本発明に到達した。

【0018】すなわち、本発明のインクジェット記録用水性カラーインクセットは、ブラックインクを備え、更にカラーインクとしてシアンインクと、マゼンタインクと、イエローインクとを少なくとも備えたインクジェット記録用水性カラーインクセットであって、ブラックインクと各カラーインクとは水に自己分散可能な顔料が含有されており、前記顔料の分散粒子の体積平均粒径が20～150nmであり、かつ、当該体積平均粒径を分散粒子の数平均粒径にて除した値が1.5～3.0であり、ブラックインクの表面張力が25～55mN/mであり、各カラーインクの表面張力が25～45mN/mであることを特徴とする。

【0019】このように、ブラックインクとカラーインクに使用する色材を全て水に自己分散可能な顔料とし、上記の条件を満たすインクを使用することにより、従来のインクジェット記録用水性カラーインクセットに比べて色間の滲みの発生が十分に防止可能となり各インクの

発色性も向上するので、画像品質が向上し、画像均一性も向上する。また、高分子分散剤を顔料に吸着させて分散させたインクを使用した従来のものに比べて各インクの吐出安定性及び長期保存安定性が大幅に向上する。

【0020】このような効果が得られることについて、その詳細な理由は解明されていないが、色間の滲みの発生が十分に防止可能となり各インクの発色性も向上することについては、水に自己分散可能な顔料について、異なる色の顔料の分散粒子の易動度は、異なる色の染料のそれと比較して非常に小さいので、各インク中に分散されている色材を全て顔料の分散粒子とすることにより、紙等の被記録材上において異なる色のインク同士が接触しても両者の混合が効果的に抑制されるからであると推測される。そして、ブラックインクの表面張力と、各カラーインクの表面張力とが上記の範囲に調節されていると、ブラックインクと各カラーインクと紙などの被記録材に対する浸透性に差異が適度に生じ、カラーインクの画像境界部でカラーインク中の顔料がブラックインクへの移動してしまうことが更に効果的に抑制され易くなるものと推測される。そして、色間の滲みの発生が十分に防止可能となることにより、高い画像の光学濃度を得ることも可能となる。

【0021】また、長期保存安定性が向上するのは、本発明に使用されるブラックインク及びカラーインクに含有される顔料の分散粒子の体積平均粒子径と、当該体積平均粒径を分散粒子の数平均粒径にて除した値をそれぞれ上記範囲に調節することにより、各インク中の顔料の分散粒子の分散状態が、染料のそれと比較して被記録材内部方向への浸透と被記録材の表面の面方への浸透とがほぼ均一に進行し易い状態に調節され易く、然も、その良好な分散状態を長期間安定化させたまま保持し易いからであると推測される。

【0022】また、従来の高分子分散剤を顔料に吸着させて分散させた系に比べ吐出安定性が大幅に向上するのは、顔料表面に化学的に導入された親水基の方が熱や物理的ストレスに強く、ノズルの吐出口付近の熱や物理的ストレスのかかる領域において、インクの粘度や上記のインク中の顔料の良好な分散状態等といったインク特性が変化しにくくほぼ一定に保たれているためと推測される。

【0023】ここで、本発明において「水に自己分散可能な顔料」とは、以下に説明する手順に沿って測定される顔料の濃度に基づく条件を満たしており、当該顔料表面に水対して可溶性の官能基を配し、高分子分散剤を用いなくとも水中で安定に分散可能な顔料のことを指す。すなわち、まず、水が95質量%、顔料が5質量%となるように水に対して顔料を加え、高圧ホモジナイザーを用いて水中に顔料を5分間分散させてガラス瓶中で24時間放置する。次に、得られる顔料の分散液からその全体積の3分の1の量の上澄み液を採取する。そして、分散

液の上澄み液における顔料濃度を測定し、この顔料濃度が、分散直後の分散液中の顔料濃度に対して98%以上であるとき、その顔料を水に自己分散可能な顔料とする。

【0024】ここで、本発明において、ブラックインク及び各ラーインクに含有される顔料の分散粒子の体積平均粒子径が150nmを超えると、粒子の沈降が発生し易いので、インクの長期保管時に問題となり易い。一方、この体積平均粒子径が20nm未満となると、粒子間の相互作用が大きくなり、ノズルの目詰まりが発生し易くなる。ここで、上記と同様の観点から、ブラックインク及びカラーインクに含有される顔料の分散粒子の体積平均粒子径は20~70nmであることが好ましい。

【0025】また、本発明において、顔料の分散粒子の体積平均粒子径を分散粒子の数平均粒径にて除した値が3.0を超えると、粒子径分布が大きいので、ノズルの目詰まりやインク吐出性の低下が生じ易い。一方、この値が1.5未満となると、製造コストが上昇してしまう。ここで、上記と同様の観点から、顔料の分散粒子の体積平均粒子径を分散粒子の数平均粒径にて除した値は1.7~2.3であることが好ましい。

【0026】なお、本発明のブラックインク及びカラーインクに含有される顔料の分散粒子の体積平均粒子径及び数平均粒径の測定値は、測定装置としてマイクロトラックUPA粒度分析計9340(Leeds & Northrup社製)を用いて測定された値である。測定条件は、インク5mLを測定セルに入れ、測定パラメーターとしてインクの粘度と、顔料の分散粒子の密度とを入力し、所定の測定法に従って行ったものである。

【0027】また、本発明において、使用するブラックインクの表面張力は先に述べたように25~55mN/mの範囲に調整され、各カラーインクの表面張力は25~45mN/mの範囲に調整されるが、ブラックインクの表面張力は、各カラーインクの表面張力に対して常に高く保たれていることが好ましい。これは、黒画像の滲みとカラー画像の発色のバランスがとれるからである。なお、本発明において使用するブラックインク及び各カラーインクの表面張力の値は、23℃、55%RHの測定条件のもとでウィルヘルミー型表面張力計を用いて測定した値を示す。

【0028】また、ブラックインクの表面張力が25mN/m未満となると、記録紙への浸透がより深くまで進むので、画像濃度が低下し易い。一方、ブラックインクの表面張力が55mN/mを超えると、浸透が遅くなりすぎるので、記録紙上のインクが重ねた紙の裏面を汚してしまう問題が生じ易い。そして、上記と同様の観点から、本発明において使用するブラックインクの表面張力は25~45mN/mであることがより好ましい。

【0029】更に、カラーインクの表面張力が25mN/m未満となると、記録紙への浸透がより深くまで進む

ので、2次色の画像部で紙の裏面までインクが浸透してしまう問題が生じ易い。一方、カラーインクの表面張力が45mN/mを超えると、記録紙への浸透がより深くまで進むので、画像の均一性が低下する問題が生じ易い。そして、上記と同様の観点から、本発明において使用するカラーインクの表面張力は25～35mN/mであることがより好ましい。

【0030】また、本発明のインクジェット記録用水性カラーインクセットは、ブラックインクの普通紙に対する接触角が30～110°であり、かつ、各カラーインクの普通紙に対する接触角がそれぞれ30～70°であることが好ましい。上記のような範囲に、ブラックインクの普通紙に対するの接触角の大きさと各カラーインクの普通紙に対するの接触角の大きさをそれぞれ調節することにより、それぞれのインクの浸透性をより精密に調節することが可能となり、記録紙上において異なる色のインク同士が接触したときに生じる異なる色の顔料の混色と、記録紙内部を浸透している状態で異なる色のインク同士が接触したときに生じる異なる色の顔料の混色とを効果的に防止できるので、色間の滲みの発生をより確実に防止することが可能となる。そのため、高い画像の光学濃度をより確実に得ることが可能となる。

【0031】ここで、先に述べたインクの表面張力の条件と同様の観点から、ブラックインクの普通紙に対するの接触角は、各カラーインクの普通紙に対するの接触角に対して常に高く保たれていることが好ましい。

【0032】また、ブラックインクの普通紙に対するの接触角が30°未満であると、インクが拡がる傾向が大きくなるので、画像の滲みが発生し易い傾向が大きくなる。一方、ブラックインクの接触角が110°を超えると、記録紙上にインクが残り易いので、耐擦過性が低下してしまう傾向が大きくなる。そして、上記と同様の観点からブラックインクの普通紙に対するの接触角は、65～110°であることがより好ましい。

【0033】更に、各カラーインクの普通紙に対するの接触角が30°未満であると、インクが拡がる傾向が大きくなるので、画像の滲みが発生し易い傾向が大きくなる。一方、各カラーインクの接触角が70°を超えると、印字ドットが拡がらないので、2次色画像部の発色が低下してしまう傾向が大きくなる。そして、上記と同様の観点から各カラーインクの普通紙に対するの接触角は、30～65°であることがより好ましい。

【0034】なお、本発明において、インクの「普通紙に対する接触角」とは、インクの浸透性を定量化して表現するために使用するものであり、普通紙としてFX-L紙（富士ゼロックス社製）を用い、23℃、55%RHの条件のもとで当該普通紙上にインク4.0μLをセットし、測定開始から1000秒までの動的接触角の経時変化を測定したときにおける0.1秒後の接触角の測定値を示すものである。そして、この接触角の測定には、FI

BRO 1100 DAT MK II (FIBRO system社製)を使用するものとする。一般に、普通紙に対する接触角が小さいインクは紙上で拡がる傾向が大きく、普通紙に対する接触角が大きいインクは紙上で拡がりにくい傾向がある。

【0035】また、本発明のインクジェット記録用水性カラーインクセットは、ブラックインクに含有される顔料の表面親水基と各カラーインクに含有される顔料の表面親水基が異なることが好ましい。これにより色間の滲みの発生がより確実に防止される。そのため、高い画像の光学濃度をより確実に得ることが可能となる。これは、先に述べた異なる色の顔料の分散粒子間に働く親和性がこの条件のもとでは更に低下するからであると推測される。なお、ここで述べる顔料の表面親水基とは、顔料を自己分散可能にしている主たる親水基を示す。

【0036】更に、本発明のインクジェット記録方法は、先に述べた本発明のインクジェット記録用水性カラーインクセットを用いて印字することを特徴とする。

【0037】すなわち、本発明のインクジェット記録方法は、ブラックインクを備え、更にカラーインクとしてシアンインクと、マゼンタインクと、イエローインクとを少なくとも備えたインクジェット記録用水性カラーインクセットであって、ブラックインクと各カラーインクとは水に自己分散可能な顔料が含有されており、顔料の分散粒子の体積平均粒径が20～150nmであり、かつ、当該体積平均粒径を分散粒子の数平均粒径にて除した値が1.5～3.0であり、ブラックインクの表面張力が25～55mN/mであり、各カラーインクの表面張力が25～45mN/mであるインクジェット記録用水性カラーインクセット、又は、上記の条件に加えて、ブラックインクの普通紙に対する接触角が30～110°であり、かつ、各カラーインクの普通紙に対する接触角がそれぞれ30～70°であるとした条件を満たすインクジェット記録用水性カラーインクセット、又は、上記の何れかのインクジェット記録用水性カラーインクセットが満たす条件に加えて、ブラックインクに含有される顔料の表面親水基種と各カラーインクに含有される顔料の表面親水基種が異なるとした条件を満たすインクジェット記録用水性カラーインクセットのいずれかを用いて印字することを特徴とする。

【0038】このように、色間の滲みの発生が十分に防止可能であり、各インクの発色性、吐出安定性及び長期保存安定性に優れた本発明のインクジェット記録用水性カラーインクセットを用いて印字することにより、優れたカラー画像品質を得ることのできるインクジェット記録方法を提供することが可能となる。

【0039】

【発明の実施の形態】以下、本発明のインクジェットインク及びそれを用いたインクジェット記録方法の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0040】本発明のインクジェット記録用水性カラー

インクセットは、ブラックインクを備え、更にカラーインクとしてシアンインクと、マゼンタインクと、イエローインクとを少なくとも備えるものであり、例えば、これらの各インクは、それぞれ別々の容器内にそれぞれ所定量が吐出可能に充填されている。

【0041】そして、前述のように、ブラックインクと各カラーインクとは水に自己分散可能な顔料が含有されている。また、その顔料の分散粒子の体積平均粒径は20~150nmに調節され、かつ、当該体積平均粒径を分散粒子の数平均粒径にて除した値は1.5~3.0に調節されている。更に、ブラックインクの表面張力は25~55mN/mに調節され、各カラーインクの表面張力は25~45mN/mに調節されている。

【0042】また、先に述べたように、本発明においては、紙等の被記録材に対するブラックインクの浸透性と各カラーインクの浸透性とをより精密に調節するために、ブラックインクの普通紙に対する接触角を30~110°に調節し、かつ、各カラーインクの普通紙に対する接触角をそれぞれ30~70°に調節してもよい。

【0043】本発明のインクジェット記録用水性カラーインクセットに使用される各インクに含有される水に自己分散可能な顔料は、前述した条件を満たす顔料であれば特に限定されない。例えば、キャボット社製のCab-o-jet-200、Cab-o-jet-300、IJX-55、オリエント化学社製のMicrojet Black CW-1、日本触媒社から販売されている自己分散顔料等の市販の自己分散顔料等を使用してもよい。また、この水に自己分散可能な顔料は、例えば、通常の顔料に対して酸・塩基処理、カップリング剤処理、ポリマーグラフト処理、プラズマ処理、酸化/還元処理等の表面改質処理等を施すことにより製造することができる。

【0044】更に、各インク中の水に自己分散可能な顔料の含有量は、インクの質量に対して0.5~10質量%であることが好ましく、1~5質量%であることがより好ましい。上記の含有量が0.5質量%未満であると、十分な画像の光学濃度が得られなくなる傾向が大きくなる。一方、上記の含有量が10質量%を超えると、吐出応答性や吐出安定性が低下してインクを普通紙等の記録媒体上に円滑に噴射することが困難となる傾向が大きくなる。また、ノズルの目詰まりが発生してしまう傾向も大きくなる。

【0045】また、本発明において、顔料の表面に導入される主な親水基は、特に限定されるものではなく、ノニオン性基、アニオン性基、カチオン性基のいずれであってもよい。このようなアニオン性の親水基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、水酸基、リン酸基等が挙げられ、中でも水系媒体中で解離しやすいイオン性の親水基であるスルホン酸基、カルボン酸基等が好ましい。顔料の表面に導入される主な親水基がスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基の場合、そのままの遊離酸

の状態でも使用できるが、一部又は全て塩を形成していることがインク中における分散性の点から望ましい。これらのアニオン性の親水基と塩を形成する化合物としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属類、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪族アミン類、モノメタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアルコールアミン類、アンモニア等が使用できる。これらの中でも、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属類の塩基性化合物を使用することが好ましい。これは、アルカリ金属類の塩基性化合物が強電解質であり、インク中においてアニオン性基の解離を促進する効果が大いからである。また、カチオン性の親水基としては第4級アンモニウム基等が挙げられる。

【0046】なお、本発明において、顔料に導入された親水基種が不明な場合は、一般的な固体表面官能基の化学的同定法を用いたり、または元素分析を行うことにより推測することが可能である。例えば、顔料に導入された表面親水基がスルホン酸基の場合は顔料分散液中の硫黄元素をICP分析法で定量することができる。また、顔料に導入された表面親水基がカルボン酸基のような弱酸性基の場合、例えば次のような方法で親水基量を確認することもできる。すなわち、まず、顔料表面の親水基が遊離酸の状態の場合は、その一定重量濃度の固形分を含む分散液に対して高圧ホモジナイザーによる分散及び／又は攪拌を直接行い、一方、顔料表面の親水基が塩を形成している場合は、塩酸水溶液でpHを3以下になるよう沈殿させ、次いで純水で洗浄して遊離酸の状態にしてから、一定重量濃度の固形分を含む分散液を調製し、次いで高圧ホモジナイザーによる分散及び／又は攪拌を行う。そして、例えば、既知濃度の水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ溶液で滴定を行い、中和滴定量から顔料単位重量あたりの親水基量を見積もる。ここで、親水基を見積もる方法はこれに限定されるものではなく、顔料の種類や導入されている表面親水基種により適宜方法を選択することができる。

【0047】更に、本発明において、水に自己分散可能な黒色顔料の原料となる黒色顔料は特に限定されないが、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラックが挙げられる。更にこれらの具体的な商品名としては、例えば、Raven7000、Raven5750、Raven5250、Raven5000 ULTRA II、Raven3500、Raven2000、Raven1500、Raven1250、Raven1200、Raven1190 ULTRA II、Raven1170、Raven1255、Raven1080、Raven1060（以上コロンビアン・カーボン社製）、Regal1400R、Regal330R、Regal660R、Mogul L、Black Pearls L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400（以上

キャボット社製)、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black 18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex140V、Special Black6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4 (以上デグッサ社製)、No.25、No.33、No.40、No.47、No.52、No.90、No.2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100 (以上三菱化学社製)等を挙げることができる。

【0048】更に、本発明において、各カラーインクに使用する水に自己分散可能な顔料の原料となる顔料は特に限定されないが、シアニン顔料の顔料としては、例えば、C.I.Pigment Blue-1、C.I.Pigment Blue-2、C.I.Pigment Blue-3、C.I.Pigment Blue-15、C.I.Pigment Blue-15:1、C.I.Pigment Blue-15:3、C.I.Pigment Blue-15:4、C.I.Pigment Blue-16、C.I.Pigment Blue-22、C.I.Pigment Blue-60等が挙げられる。これらの中では、色相の観点から、特にC.I.Pigment Blue-15、C.I.Pigment Blue-15:4を用いることが好ましい。

【0049】また、マゼンタインクの顔料としては、例えば、C.I.Pigment Red-5、C.I.Pigment Red-7、C.I.Pigment Red-12、C.I.Pigment Red-48、C.I.Pigment Red-48:1、C.I.Pigment Red-57、C.I.Pigment Red-112、C.I.Pigment Red-122、C.I.Pigment Red-123、C.I.Pigment Red-146、C.I.Pigment Red-168、C.I.Pigment Red-184、C.I.Pigment Red-202等が挙げられる。これらの中では、色相の観点から、特にC.I.Pigment Red-122を用いることが好ましい。

【0050】更に、イエローインクの顔料としては、例えば、C.I.Pigment Yellow-1、C.I.Pigment Yellow-2、C.I.Pigment Yellow-3、C.I.Pigment Yellow-12、C.I.Pigment Yellow-13、C.I.Pigment Yellow-14、C.I.Pigment Yellow-16、C.I.Pigment Yellow-17、C.I.Pigment Yellow-73、C.I.Pigment Yellow-74、C.I.Pigment Yellow-75、C.I.Pigment Yellow-83、C.I.Pigment Yellow-93、C.I.Pigment Yellow-95、C.I.Pigment Yellow-97、C.I.Pigment Yellow-98、C.I.Pigment Yellow-114、C.I.Pigment Yellow-128、C.I.Pigment Yellow-129、C.I.Pigment Yellow-151、C.I.Pigment Yellow-154等が挙げられる。これらの中では、色相の観点から、特にC.I.Pigment Yellow-74、C.I.Pigment Yellow-128を用いることが好ましい。

【0051】また、本発明で用いるブラックインク及び各カラーインクの顔料としては、上記した水に自己分散可能な顔料のいずれを用いてもよいが、先に述べたように、色間の染みの発生をより確実に防止する観点から、ブラックインクに使用される水に自己分散可能な顔料の主たる表面親水基とカラーインクに使用される水に自己分散可能な顔料の主たる表面親水基がブラックインクと各カラーインクとの間で異なる組み合わせとすることが

好ましい。そして、更に、本発明においては、上記と同様の観点から、ブラックインクと各カラーインクとで同じ極性の親水基を有する水に自己分散可能な顔料を使用する場合、特にナトリウムイオンを対イオンとするカルボン酸基を導入した自己分散型カーボンブラックを用いたブラックインクとナトリウムイオンを対イオンするスルホン酸基を導入し自己分散可能となったC.I.Pigment Blue-15、C.I.Pigment Blue-15:4、C.I.Pigment Red-122、C.I.Pigment Yellow-74、C.I.Pigment Yellow-128を用いたカラーインクの組み合わせを使用することがより好ましい。

【0052】更に、本発明においては、各カラーインク中に存在する上記の水に自己分散可能な顔料の分散粒子について、インク中に存在する粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上である分散粒子の粒子数が、 1.5×10^3 個/ μL 以上であることが好ましい。粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上である分散粒子の粒子数が 1.5×10^3 個/ μL 未満の場合には、十分な光学濃度を得ることが困難となる傾向が大きくなる。

【0053】また、本発明においては、インクの吐出応答性、吐出安定性、目詰まりに対しての要求を満たす観点から、各カラーインク中に存在する上記の水に自己分散可能な顔料の分散粒子について、使用するヘッドに備えられているプレフィルターの孔径の1/3以上の大きさの粒子数が 1×10^3 個/ μL 以下であることが好ましい。使用するヘッドに備えられているプレフィルターの孔径の1/3以上の大きさの粒子数が 1×10^3 個/ μL を超えると、プレフィルターの圧力損失が大きくなるので、インクの吐出性が低下する問題が発生してしまう傾向が大きくなる。なお、上記と同様の観点から、使用するヘッドに備えられているプレフィルターの孔径の1/3以上の大きさの粒子数は 0.5×10^3 個/ μL 以下であることがより好ましい。上記の数値範囲を超える顔料の粗大粒子をインク中から予め除去する方法は、特に限定されないが、例えば、インク作成工程中に適宜遠心分離や濾過等の一般的に行われる処理が挙げられる。

【0054】なお、本発明において、各インク中に分散されている粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上の顔料の分散粒子の粒度分布は、測定装置としてAccusizer TM770 Optical Particle Sizer (Particle Sizing Systems社製)を用いて測定した。測定に際して、装置に入力するパラメーターとしては、分散粒子の密度には顔料の密度を入力した。そして、インク $2\mu\text{L}$ を 50mL の脱イオン水に希釈し、得られた粒度分布の元データから粒子径が使用ヘッドに用いるプレフィルターの孔径の1/3以上の大きさの粒子数を読み取り、 $1\mu\text{L}$ に換算した。

【0055】更に、本発明において、使用する各インク中に含まれる顔料由来の無機不純物の濃度は 500ppm 以下であることが好ましく、 300ppm 以下であることがより好ましい。無機不純物の濃度は 500ppm を超えると、長

10

20

30

40

50

期のインク吐出によりヒーター上にコゲーションを発生し易くなる。そのため、一般に市販されている顔料分散液や顔料をそのまま使用する場合、水に自己分散可能な顔料に含まれる有機不純物および無機不純物を除去してその含有量を十分に低減させるために、これらを表面処理する際に、精製を行なうことが望ましい。このような不純物除去の処理としては、例えば、水洗浄や、限外濾過膜法、イオン交換処理、活性炭、ゼオライト等による吸着等の方法が挙げられる。

【0056】また、本発明においては、各インクに対して各インク中の顔料の分散性を高めるために、顔料の表面に導入した親水基の種類に合わせてpH調整剤を添加してもよい。例えば、主にアニオン性の遊離基を導入した顔料を使用するインクにおいては、pHを6~11とすることが好ましく、主にカチオン性の遊離基を導入した顔料を使用するインクにおいてはpHを3~6とすることが好ましい。このようなpH調整剤は特に限定されるものではなく、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、アンモニア、リン酸アンモニウム、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム、硫酸ナトリウム、酢酸塩、乳酸塩、安息香酸塩、酢酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、プロピオン酸、P-トルエンスルホン酸等が挙げられる。また、その他一般的なpH緩衝剤を用いることもできる。

【0057】更に、本発明に使用する各インクには浸透剤として界面活性剤等を含有させてもよい。このような界面活性剤の種類は特に限定されるものではなく、ノニオン性、アニオン性、カチオン性、両性いずれの界面活性剤を使用してもよい。ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド、アセチレンアルコールエチレンオキシド付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビトールエステルのポリオキシエチレンエーテル等が挙げられる。

【0058】また、アニオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩およびスルホン酸塩、および高級アルキルスルホコハク酸塩等を添加してもよい。更に、カチオン性界面活性剤としては、テトラアルキルアンモニウム塩、アルキルアミン塩、ベン

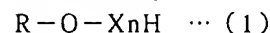
ザルコニウム塩、アルキルピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられ、更に具体的には、例えば、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、2-ヘプタデセニルヒドロキシエチルイミダゾリン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ステアラミドメチルピリジニウムクロライド等が挙げられる。

【0059】更に、両性界面活性剤としては、ベタイン、スルフォベタイン、サルフェートベタイン、イミダゾリン等が使用できる。その他、ポリシロキサンポリオキシエチレン付加物等のシリコン系界面活性剤やオキシエチレンパーフルオロアルキルエーテルなどのフッ素系界面活性剤、スピクリスボール酸やラムノリピド、リゾレシチンなどのバイオサーファクタント等が挙げられる。

【0060】なお、本発明においては、これらの界面活性剤は単独でも2種以上を混合して使用することもできる。特に、各カラーインクに対して使用する場合には、上記の界面活性剤の中では乾燥時間を短でき、かつ、十分な画像濃度を得られることから、アセチレングリコール系の界面活性剤を使用することが好ましい。

【0061】また、本発明においては、各カラーインク中に含まれる界面活性剤の含有量は、インクの表面張力（浸透性）の点から、各インクの総質量に対して0.001~5質量%であることが好ましい。これにより、インクの吐出性に関する問題を生じにくくすることができ、他のインク特性に与える影響も少なくできる。各カラーインク中に含まれる界面活性剤の含有量が0.001質量%未満となると、各カラーインクの表面張力が高くなりすぎるので、インクの乾燥性に関する問題が生じ易くなる傾向が大きくなる。一方、界面活性剤の含有量が5質量%を超えると、記録紙内部へのインクの過度の浸透が起り、インクの粘度も高くなるので、画像濃度の低下やインクの吐出性の低下が発生し易くなる傾向が大きくなる。また、上記と同様の観点から、各カラーインク中に含まれる界面活性剤の含有量は各インクの総質量に対して0.001~3質量%であることがより好ましい。

【0062】また、本発明においては、被記録材への浸透性を向上させる観点から、ブラックインク及び各カラーインクに対して下記(1)に示す化合物を含有させてもよい。下記(1)に示す化合物は、保湿溶媒としても働くので、これをインクに含有させることによりノズルにおけるインクの目詰まりの発生をより容易に防止することができる。



【0063】ここで、式中、Rは、アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル、アルキルフェニル、アルケニルフェニル、およびシクロアルキル基から選ばれる官能基であり、かつ炭素数が4~8を示す。また、Xは、

10

20

30

40

50

オキシエチレンまたはオキシプロピレン基であり、 n は1～4の整数を示す。

【0064】(1)式で示される化合物としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノフェニルエチルエーテル、ジオキシプロピレンオキシエチレンモノペンチルエーテルなどが挙げられ、好ましくはジエチレングリコールモノブチルエーテルが使用される。

【0065】ここで、(1)式で示される化合物を浸透剤として単独で使用する場合、その含有量は、全インク質量に対して、0.5～10質量%であることが好ましく、1～5質量%であることがより好ましい。(1)式で示される化合物の含有量が10質量%を越えると、色間の滲みの発生が著しく発生する傾向が大きくなるとともにノズルからのインクの吐出が円滑に行ないにくくなり不安定になる傾向がある。一方、(1)式で示される化合物の含有量が0.5質量%未満となると、添加効果が得にくくなる。特に、各カラーインクは(1)式で示される化合物を含むことが好ましい。これは画質の均一性が向上するからである。また、(1)式で示される化合物をカラーインクを含む場合には、他の浸透剤も含有させてもよい。

【0066】また、本発明において、各インクには、乾燥防止(保湿性)の観点から水溶性有機溶媒が含有されている。このような水溶性有機溶媒は、水溶性であれば特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン等の多価アルコール類、ピロリドン、 N -メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、あるいは、チオジエタノール、チオジグリセロール、スルホラン、ジメチルスルオキシド等の含硫黄溶媒、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等が挙げられる。

【0067】更に、本発明に使用される各インクに含有される水溶性有機溶媒としては、1種類の溶媒を単独で使用してもよく、2種類以上の溶媒を混合し混合溶媒として使用してもよい。更に、各インク中の水溶性有機溶媒の含有量は、インクの質量に対して1～60質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましい。水溶性有機溶媒の含有量が1質量%未満であると、十分な乾燥防止の効果が得られなくなる傾向が大

きくなる。一方、水溶性有機溶媒の含有量が60質量%を超えると、インクの粘度が高くなりすぎてその吐出性が低下してしまう傾向が大きくなる。

【0068】更に、本発明に使用する各インクには、画像の光学濃度・画像均一性・被記録材への濡れ性等を調整するために、目詰まり、吐出応答性・吐出安定性、保存安定性等を起こさない程度に水溶性樹脂を加えることもできる。このような水溶性樹脂としては、親水性構造部と疎水性構造部を有する化合物などが有効に使用でき、具体的には、縮合系重合体および付加重合体などが挙げられる。

【0069】更に具体的には、縮合系重合体としてはポリエステル系重合体が挙げられ、付加重合体としては α 、 β -エチレン性不飽和基を有するモノマーの付加重合体が挙げられる。

【0070】ここで、付加重合体としては、例えば、親水基を有する α 、 β -エチレン性不飽和基を有するモノマーと、疎水基を有する α 、 β -エチレン性不飽和基を有するモノマーとを適宜組み合わせる共重合したもの等を使用することができる。また、親水基を有する α 、 β -エチレン性不飽和基を有するモノマーの単独重合体も使用することができる。

【0071】上記の親水基を有する α 、 β -エチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、りん酸基等を有するモノマーが挙げられ、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホン化ビニルナフタレン、ビニルアルコール、アクリルアミド、メタクリロキシエチルホスフェート、ビスメタクリロキシエチルホスフェート、メタクリロオキシエチルフェニルアシドホスフェート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

【0072】一方、疎水基を有する α 、 β -エチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体、ビニルシクロヘキサン、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸フェニルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸フェニルエステル、メタクリル酸シクロアルキルエステル、クロトン酸アルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル等が挙げられる。

【0073】なお、上記の親水基および疎水基を有するモノマーを共重合することにより得られる共重合体は、ランダム、ブロック、およびグラフト共重合体等いずれの構造でもよい。好ましい共重合体の例としては、スチレン-スチレンスルホン酸共重合体、スチレン-マレイン酸

共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-メタクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、アクリル酸アルキルエステル-アクリル酸共重合体、メタクリル酸アルキルエステル-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキルエステル-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸アルキルエステル-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニルエステル-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸シクロヘキシルエステル-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0074】更に、上記の共重合体に、ポリオキシエチレン基、水酸基を有するモノマーを適宜共重合させても良い。また、酸性官能基を表面に有する顔料との親和性を高め、分散安定性を良くするため、カチオン性の官能基を有するモノマー、例えばN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノアクリルアミド、N-ビニルピロール、N-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール等を適宜共重合させてもよい。また、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアルギン酸、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマー、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリアミド類、ポリビニルイミダゾリン、アミノアルキルアクリレート・アクリルアミド共重合体、キトサン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、多糖類とその誘導体等も有効に使用できる。

【0075】水溶性樹脂の親水基は、特に限定されないが、例えば、カルボキシル基またはその塩であることが好ましい。これにより、特に親水基にカルボキシル基を用いた場合には、紙上での顔料の凝集度合いが十分な画像の光学濃度を得ることが可能な水準に調節され易くなる。

【0076】これらの水溶性樹脂のうち、親水基が酸性基である共重合体は、水溶性を高めるため、塩基性化合物との塩の状態で使用することが好ましい。これらの重合体と塩を形成する化合物としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属類、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪族アミン類、モノメタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアルコールアミン類、アンモニア等が使用できる。この中でも特に、ナトリウム、カリウム、リチウム等

のアルカリ金属類の塩基性化合物が好ましく使用される。これは、アルカリ金属類は強電解質であり、親水基の解離を促進させる効果があるからであると考えられる。水溶性樹脂の中和量としては、共重合体の酸価に対して60%以上中和されていることが好ましく、共重合体の酸価に対して80%以上中和されていることより好ましい。また、これら水溶性樹脂は、単独で用いても、2種類以上用いてもよい。

【0077】本発明に使用する各インクには、以上説明した成分に加えて以下の添加物を含有させてもよい。すなわち、ポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、グルコース、フルクトース、マンニット、D-ソルビット、デキストラン、ゼンサンガム、カードラン、シクロアミロース、マルチトール等多糖類及びその誘導体、その他ポリマーエマルション、シクロデキストリン、大環状アミン類、デンドリマー、クラウンエーテル類、尿素及びその誘導体、アセトアミド等を用いることができる。

【0078】また、本発明に使用する各インクには、必要に応じて、酸化防止剤、防カビ剤、導電剤、紫外線吸収剤、及びキレート化剤等を含有させてもよい。キレート化剤としては、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、イミノ二酢酸(IDA)、エチレンジアミン-ジ(ο-ヒドロキシフェニル酢酸)(EDDHA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG)、トランス-1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸(CyDTA)、ジエチレントリアミン-N,N,N',N'-一五酢酸(DTPA)、グリコールエーテルジアミン-N,N',N'-一四酢酸(GEDTA)等が挙げられる。

【0079】また、本発明に使用する各インクには、カラーインクには紙上での色材の凝集力を高めるために、これらに加えて、目詰まりや長期安定性等について2次障害が出ない程度に電解質を含有してもよい。

【0080】このような電解質としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオンおよび、アルミニウムイオン、バリウムイオン、カルシウムイオン、銅イオン、鉄イオン、マグネシウムイオン、マンガンイオン、ニッケルイオン、スズイオン、チタンイオン、亜鉛イオン等の多価金属イオンと、塩酸、臭酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、チオシアン酸、および、酢酸、蔞酸、乳酸、フマル酸、フマル酸、クエン酸、サリチル酸、安息香酸等の有機カルボン酸、及び、有機スルホン酸の塩等が挙げられる。また、電解質として水中で解離することにより有機陽イオンとなる物質等を使用することが可能であり、具体的には、1級、2級、3級および4級アミンおよびそれらの塩等が挙げられる。

【0081】電解質の具体例としては、例えば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、酢酸ナトリウム、蓚酸カリウム、クエン酸ナトリウム、安息香酸カリウム等のアルカリ金属類の塩、及び、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸ナトリウムアルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、酢酸アルミニウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、酸化バリウム、硝酸バリウム、チオアン酸バリウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、リン酸二水素カルシウム、チオシアン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、酢酸カルシウム、サリチル酸カルシウム、酒石酸カルシウム、乳酸カルシウム、フマル酸カルシウム、クエン酸カルシウム、塩化銅、臭化銅、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄、硫酸鉄、硝酸鉄、蓚酸鉄、乳酸鉄、フマル酸鉄、クエン酸鉄、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、乳酸マグネシウム、塩化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、リン酸二水素マンガン、酢酸マンガン、サリチル酸マンガン、安息香酸マンガン、乳酸マンガン、塩化ニッケル、臭化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、硫酸スズ、塩化チタン、塩化亜鉛、臭化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、酢酸亜鉛等の多価金属類の塩等が挙げられる。

【0082】更に、水中で解離することにより有機陽イオンとなる物質の具体例としては、テトラアルキルアンモニウム塩、アルキルアミン塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジウム塩、イミダゾリウム塩、ポリアミン等が挙げられ、例えば、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、*t*-ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、ジプロピルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ジエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、ジヒドロキシエチルステアールアミン、2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ステアラミドメチルピリジニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合体、ジアリルアミン重合体、モノアリルアミン重合体等が挙げられる。

【0083】上記の電解質のなかでも、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウ

ム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸スズ、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸アルミニウム、モノアリルアミン重合体、ジアリルアミン重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合体は、凝集力の効果の観点から好ましく使用される。

【0084】なお、以上説明した電解質及びカチオン性物質は、各カラーインク中に単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。各カラーインクに含まれる電解質及び又はカチオン性物質の含有量はインクの総質量に対して合計で0.01~10質量%であることが好ましく、0.01~5質量%であることがより好ましい。電解質及び又はカチオン性物質の含有量が0.01質量%未満となると、紙等の被記録材上での顔料の凝集力が不十分となる傾向にある。一方、電解質及び又はカチオン性物質の含有量が5質量%を超えると、ノズルにおける目詰まり等が発生しやすくなる。

【0085】以下、本発明のインクジェット記録方法の好適な実施形態について説明する。本実施形態のインクジェット記録方法は、先に述べた本発明のインクジェットインクを用いて印字する方法であれば特に限定されず、例えば、ピエゾインクジェット方式や熱インクジェット方式等の公知の方式を使用するものであってもよい。ただし、インクジェットプリンターの印字速度を十分に高く保ちつつ画像解像度の向上を実現する観点からみた場合には、本発明のインクジェット記録用水性カラーインクセットに使用される各インクが色間の滲みの発生が十分に防止可能であり、各インクの発色性、吐出安定性及び長期保存安定性に優れていることから熱インクジェット記録方式を採用することが好ましい。また、本発明のインクジェット記録方法において使用する装置は特に限定されるものではなく、例えば、通常のインクジェット記録装置、インクのドライングを制御するためのヒーター等を搭載した記録装置、中間体転写機構を搭載しており、中間体に記録材料を印字した後紙等の記録媒体に転写する記録装置等を使用してもよい。

【0086】また、本発明のインクジェット記録方法において熱インクジェット記録方式を採用する場合、インク液滴を記録信号に応じてオリフィスから吐出させて記録を行うインクジェット記録方法に適用することが好ましい。そしてこの場合、ブラックインクの一回に吐出されるインク滴質量よりも各カラーインクの一回に吐出されるインク滴質量が少なくなるように調節することが好ましい。これにより、カラー画像の階調性と黒濃度のバランスが向上する。ここで、ブラックインクの一回に吐出されるインク滴質量よりも各カラーインクの一回に吐出されるインク滴質量が少なくなると、カラーインクのドットが大きくなるので、色間の重なりが大きく色間滲みが発生し易くなる。

【0087】更にこの場合、各カラーインクの一回に吐

10

20

30

40

50

出されるインク滴の質量は20ng以下であることが好ましく、1~10ngであることがより好ましい。各カラーインクの一回に吐出されるインク滴の質量を20ng以下の範囲に制御することにより、インクの記録媒体中への浸透と記録媒体表面方向への拡散とを適切に制御して、印字したときの十分な光学濃度と十分な速乾性とを得ることが可能な水準に容易に調節することが可能となる。ここで、各カラーインクの一回に吐出されるインク滴の質量が20ngを超えると、色間の滲みの発生が著しくなる傾向がある。

【0088】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明のインクジェット記録用水性カラーインクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法の内容をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0089】先ず、以下に示す16種の顔料分散体を調製し、これらの何れかを用いて以下に示す組成を有する本発明のインクジェット記録用水性カラーインクセットの実施例に使用するための9種の実施例用インクと、比較例に使用するための10種のインクとを調製した。これらの各インクの特徴を示す物性値を表1に示す。

【0090】次に、調製した各インクを組み合わせ、実施例1~実施例5のインクジェット記録用水性カラーインクセット、比較例1~比較例5のインクジェット記録用水性カラーインクセットを作成した。

【0091】＜ブラック顔料分散体1＞顔料Special Black 4（デグッサ社製）3-アミノ-N-エチルピリジウムブロマイドで処理した後pH調整剤を加え固形分濃度が10重量%になるよう純水と混合し、攪拌しながら高圧ホモジナイザーで10分間分散した。得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×10分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。本文中に記載した方法で顔料が自己分散可能かどうかを調べたところ、自己分散可能であると確認された。

【0092】＜ブラック顔料分散体2＞水に自己分散可能な顔料分散液Cabojet200（キャボット社製）を固形分濃度が10重量%になるよう純水と混合、攪拌した後、遠心分離処理（5000rpm×10分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。本文中に記載した方法で顔料が自己分散可能かどうかを調べたところ、自己分散可能であると確認された。

【0093】＜ブラック顔料分散体3＞水に自己分散可能な顔料分散液Cabojet300（キャボット社製）を固形分濃度が10重量%になるよう純水と混合、攪拌した後、遠心分離処理（5000rpm×10分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。本文中に記載した方法で顔料が自己分散可能かどうかを調べたところ、自己分散可能であると確認された。

【0094】＜シアン顔料分散体1＞シアン顔料（C.

1. Pigment Blue 15:3）に対しスルファニル酸と亜硝酸ナトリウムで処理し、表面にC₆H₄SO₃⁻ Na⁺基をもった処理カラー顔料を得た。精製処理後、固形分濃度が10重量%になるよう純水と混合し、得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×20分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。本文中に記載した方法で顔料が自己分散可能かどうかを調べたところ、自己分散可能であると確認された。

【0095】＜シアン顔料分散体2＞シアン顔料（C. 1. Pigment Blue 15:3）に対しアントラニル酸と亜硝酸ナトリウムで処理し、表面にC₆H₄COO⁻ Na⁺基をもった処理カラー顔料を得た。精製処理後、固形分濃度が10重量%になるよう純水と混合し、得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×20分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。本文中に記載した方法で顔料が自己分散可能かどうかを調べたところ、自己分散可能であると確認された。

【0096】＜マゼンタ顔料分散体1＞マゼンタ顔料C. 1. Pigment Red-122に対しスルファニル酸と亜硝酸ナトリウムで処理し、表面にC₆H₄SO₃⁻ Na⁺基をもった処理カラー顔料を得た。精製処理後、固形分濃度が10重量%になるよう純水と混合し、得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×20分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。本文中に記載した方法で顔料が自己分散可能かどうかを調べたところ、自己分散可能であると確認された。

【0097】＜マゼンタ顔料分散体2＞マゼンタ顔料C. 1. Pigment Red-122に対しアントラニル酸と亜硝酸ナトリウムで処理し、表面にC₆H₄COO⁻ Na⁺基をもった処理カラー顔料を得た。精製処理後、固形分濃度が10重量%になるよう純水と混合し、得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×20分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。本文中に記載した方法で顔料が自己分散可能かどうかを調べたところ、自己分散可能であると確認された。

【0098】＜イエロー顔料分散体1＞イエロー顔料C. 1. Pigment Yellow-74に対しスルファニル酸と亜硝酸ナトリウムで処理し、表面にC₆H₄SO₃⁻ Na⁺基をもった処理カラー顔料を得た。精製処理後、固形分濃度が10重量%になるよう純水と混合し、得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×20分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。本文中に記載した方法で顔料が自己分散可能かどうかを調べたところ、自己分散可能であると確認された。

【0099】＜イエロー顔料分散体2＞イエロー顔料C. 1. Pigment Yellow-74に対しアントラニル酸と亜硝酸ナトリウムで処理し、表面にC₆H₄COO⁻ Na⁺基をもった処理カラー顔料を得た。精製処理後、固形分濃度が10重量%になるよう純水と混合し、得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×20分）し、全量に対し80重量%上澄み液を

採取した。本文中に記載した方法で顔料が自己分散可能かどうかを調べたところ、自己分散可能であると確認された。

【0100】＜ブラック顔料分散体A＞スチレン/アクリル酸共重合体20質量部（共重合比50/50mol、重合平均分子量8000）に水酸化カリウムを4質量部加えて中和した分散剤水溶液を作成した。分散剤水溶液40質量部に純水190質量部を加え、攪拌後、顔料Black pearls L（キャボット社製）40質量部を攪拌しながら投入した。10分間攪拌後、攪拌しながら高圧ホモジナイザーで20分分散させた。得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×10分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。この顔料分散液の顔料濃度をドライアップで算出し、顔料濃度が10重量%になるように純水で希釈した。

【0101】＜シアン顔料分散体A＞スチレン/アクリル酸共重合体20質量部（共重合比50/50mol、重合平均分子量8000）に水酸化カリウムを4質量部加えて中和した分散剤水溶液を作成した。分散剤水溶液40質量部に純水190質量部を加え、攪拌後、顔料C. I. Pigment Blue-15を40質量部、攪拌しながら投入した。10分間攪拌後、攪拌しながら高圧ホモジナイザーで20分分散させた。得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×20分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。この顔料分散液の顔料濃度をドライアップで算出し、顔料濃度が10重量%になるように純水で希釈した。

【0102】＜シアン顔料分散体B＞スチレン/アクリル酸共重合体20質量部（共重合比50/50mol、重合平均分子量8000）に水酸化カリウムを4質量部加えて中和した分散剤水溶液を作成した。分散剤水溶液40質量部に純水190質量部を加え、攪拌後、顔料C. I. Pigment Blue-15を40質量部、攪拌しながら投入した。10分間攪拌後、攪拌しながら高圧ホモジナイザーで15分分散させた。得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×10分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。この顔料分散液の顔料濃度をドライアップで算出し、顔料濃度が10重量%になるように純水で希釈した。

【0103】＜マゼンタ顔料分散体A＞スチレン/アクリル酸共重合体20質量部（共重合比50/50mol、重合平均分子量8000）に水酸化カリウムを4質量部加えて中和した分散剤水溶液を作成した。分散剤水溶液40質量部に純水190質量部を加え、攪拌後、顔料C. I. Pigment Red-122を40質量部、攪拌しながら投入した。10分間攪拌後、攪拌しながら高圧ホモジナイザーで20分分散させた。得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×20分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。この顔料分散液の顔料濃度をドライアップで算出し、顔料濃度が10重量%になるように純水で希釈した。

【0104】＜マゼンタ顔料分散体B＞スチレン/アクリル酸共重合体20質量部（共重合比50/50mol、重合平均分子量8000）に水酸化カリウムを4質量部加えて中和した

分散剤水溶液を作成した。分散剤水溶液40質量部に純水190質量部を加え、攪拌後、顔料C. I. Pigment Red-122を40質量部、攪拌しながら投入した。10分間攪拌後、攪拌しながら高圧ホモジナイザーで15分分散させた。得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×10分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。この顔料分散液の顔料濃度をドライアップで算出し、顔料濃度が10重量%になるように純水で希釈した。

【0105】＜イエロー顔料分散体A＞スチレン/アクリル酸共重合体20質量部（共重合比50/50mol、重合平均分子量8000）に水酸化カリウムを4質量部加えて中和した分散剤水溶液を作成した。分散剤水溶液40質量部に純水190質量部を加え、攪拌後、顔料C. I. Pigment Yellow-74を40質量部、攪拌しながら投入した。10分間攪拌後、攪拌しながら高圧ホモジナイザーで20分分散させた。得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×20分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。この顔料分散液の顔料濃度をドライアップで算出し、顔料濃度が10重量%になるように純水で希釈した。

【0106】＜イエロー顔料分散体B＞スチレン/アクリル酸共重合体20質量部（共重合比50/50mol、重合平均分子量8000）に水酸化カリウムを4質量部加えて中和した分散剤水溶液を作成した。分散剤水溶液40質量部に純水190質量部を加え、攪拌後、顔料C. I. Pigment Yellow-74を40質量部、攪拌しながら投入した。10分間攪拌後、攪拌しながら高圧ホモジナイザーで15分分散させた。得られた分散液を遠心分離処理（5000rpm×10分）し、全量に対し80重量%上澄み液を採取した。この顔料分散液の顔料濃度をドライアップで算出し、顔料濃度が10重量%になるように純水で希釈した。

【0107】[実施例用インク]先に述べたブラック顔料分散体1～3、シアン顔料分散体1及び2、マゼンタ顔料分散体1及び2、イエロー顔料分散体1及び2を用いて、以下の組成を有するような実施例用インクである、ブラックインク1～3、シアンインク1及び2、マゼンタインク1及び2、イエローインク1及び2を総質量が100質量部となるように調製した。これらの各インクの調製に際しては、各顔料分散体にその他の成分を所定濃度で加えていき、混合、攪拌後に2μmのフィルターで濾過を行い、各インクを得た。

【0108】＜ブラックインク1＞

ブラック顔料分散体1…30質量部

ジエチレングリコール…10質量部

プロピレングリコール…10質量部

サーフィノール465（日信化学社製）…3質量部

エタノール…2質量部

尿素…6質量部

水…残部

【0109】＜ブラックインク2及び3＞顔料をそれぞれブラック顔料分散体2及び3とした以外はブラックイ

ンク1と同様の組成にして調製した。

【0110】＜シアンインク1＞

シアン顔料分散体1…30質量部

ジエチレングリコール…18質量部

ジエチレングリコールモノブチルエーテル…1質量部

サーフィノール465（日信化学社製）…1質量部

エタノール…2質量部

尿素…6質量部

水…残部

【0111】＜シアンインク2、マゼンタインク1及び2、イエローインク1及び2＞顔料をそれぞれシアン顔料分散体2、マゼンタ顔料分散体1及び2、イエロー顔料分散体1及び2とした以外はシアンインク1と同様の組成にして調製した。

【0112】[比較例用インク]先に述べたブラック顔料分散体A、シアン顔料分散体A及びB、マゼンタ顔料分散体A及びB、イエロー顔料分散体A及びB、ブラック顔料分散体1、シアン顔料分散体1、マゼンタ顔料分散体1、イエロー顔料分散体1を用いて、以下の組成を有するよう
な比較例用インクである、ブラックインクA、シアンインクA～C、マゼンタインクA～C、イエローインクA～Cを総質量が100質量部となるように調製した。これらの各インクの調製に際しては、各顔料分散体にその他の成分を所定濃度で加えていき、混合、攪拌後に各カラー顔料分散体Aを用いた場合は2 μ m、各カラー顔料分散体Bを用いた場合は5 μ mのフィルターで濾過を行い、各インクを得た。なお、ブラックインクA、シアンインクA～C、マゼンタインクA～C、イエローインクA～Cの各インクの組成は、その「A～C」の符号により以下のように分類されるように調製した。

【0113】＜各インクA又はB＞

各顔料分散体A又はB…30質量部

ジエチレングリコール…10質量部

ジエチレングリコールモノブチルエーテル…2.5質量部

サーフィノール465（日信化学社製）…2.5質量部

エタノール…2質量部

尿素…6質量部

水…残部

【0114】＜各カラーインクC＞

各顔料分散体1…30質量部

ジエチレングリコール…10質量部

プロピレングリコール…10質量部

サーフィノール104（日信化学社製）…0.05質量部

エタノール…2質量部

尿素…6質量部

水…残部

【0115】これらの各インクの物性値を表1に示す。なお、表1に示す各インクの物性値は以下の測定法により測定した。

(1) インクのpH

23℃、55%RHの環境で、ガラス電極を用いて測定した。

(2) インクの表面張力

23℃、55%RHの環境で、ウイルヘルミー型表面張力計を用いて測定した。

(3) インクの接触角

23℃、50%RH環境下で、各インク4.0 μ lを普通紙FX-L紙（富士ゼロックス社製）上にセットし、FIBRO 1100 DAT MKII（FIBRO system社製）装置を用いて、動的接触角を測定開始から1000秒まで測定した。測定開始から0.1秒の値を読み取った。

【0116】(4) インク粘度

レオマット115（Contraves製）装置を用いた。測定は23℃、せん断速度は1400s⁻¹で行った。

(5) インク中の顔料の分散粒子の平均粒径

体積平均粒径、数平均粒径の測定は、マイクロトラックUPA粒度分析計9340（Leeds & Northrup社製）を用いた。測定は5mLのインクを測定セルに入れ、入力パラメーターとして、粘度にはインクの粘度を、分散粒子の密度には顔料の密度を入力し、23℃で測定を行った。

【0117】(6) インク中の粗大粒子数

インク中に存在する0.5 μ m以上の領域の粒度分布を、AccusizerTM770 Optical Particles Sizer（Particle Sizing Systems社製）を用いて測定した。Accusizer測定時は、分散粒子の密度として顔料の密度を入力し、インク2 μ lを50mlの脱イオン水に希釈して測定した。得られた粒度分布の元データ表から所望の粒子数を読み取り、粒子数を1 μ Lに換算した。ブラックインクに使用する記録ヘッドに使用されている吐出口に最も近いフィルターの孔径は15 μ mなのでブラックインクについてはその1/3の大きさである5 μ m以上の粒子数を、カラーインクに使用する記録ヘッドに使用されている吐出口に最も近いフィルターの孔径は6 μ mなので各カラーインクについてはその1/3の大きさである2 μ m以上の粒子数を読み取った。

【0118】次に、上記のブラックインク及びカラーインクを以下のように組み合わせてカラーインクセットとした。

【0119】[実施例カラーインクセット]

（実施例1）ブラックインク1、シアンインク1、マゼンタインク1、イエローインク1を組み合わせた。

【0120】（実施例2）ブラックインク2、シアンインク1、マゼンタインク1、イエローインク1を組み合わせた。

【0121】（実施例3）ブラックインク2、シアンインク2、マゼンタインク2、イエローインク2を組み合わせた。

【0122】（実施例4）ブラックインク3、シアンインク1、マゼンタインク1、イエローインク1を組み合わせた。

【0123】（実施例5）ブラックインク3、シアンインク2、マゼンタインク2、イエローインク2を組み合わせ

せた。

【0124】[比較例カラーインクセット]

(比較例1)ブラックインクA、シアンインクA、マゼン
 タインクA、イエローインクAを組み合わせた。

【0125】(比較例2)ブラックインクA、シアンイ
 ンク1、マゼンタインク1、イエローインク1を組み合わ
 せた。

【0126】(比較例3)ブラックインク1、シアンイ
 ンクA、マゼンタインクA、イエローインクAを組み合わ
 せた。

【0127】(比較例4)ブラックインクA、シアンイ
 ンクC、マゼンタインクC、イエローインクCを組み合わ
 せた。

【0128】(比較例5)ブラックインク3、シアンイ
 ンクB、マゼンタインクB、イエローインクBを組み合わ
 せた。

【0129】[インクジェット記録用水性カラーインク
 セットの特性評価試験]

(1)長期保存安定性

上記の実施例及び比較例のインクジェット記録用水性カ
 ラーインクセットに備えられた各インクについて、各イ
 ンクをガラス管に9cmの高さまで入れて密封し、60℃で1
 ヶ月間保管した。上部から3cmまでのインクを採取し純
 水で3000倍に希釈してから600nmでの透過率をU-3210型
 自記分光光度計(日立製作所製)にて測定し、各インク
 の長期保存安定性、すなわち、これらの各インクを備え
 るインクジェット記録用水性カラーインクセットの長期
 保存安定性を比較した。なお、得られた各インクの測定
 値について、○;保管前後の透過率の差が2%以内、
 ×;保管前後の透過率の差が2%を超える、とした評価
 基準のもとで各インクを評価した。その結果を表2に示
 す。

【0130】そして、得られた各インクの評価に基づい
 て、実施例及び比較例のインクジェット記録用水性カラ
 ーインクセットの長期保存安定性を評価した。なお、こ
 の時の評価基準は、○;備えられているインクの全てが
 表2における長期安定性の評価規準において○の評価を
 得ている、×;備えられているインクの少なくとも1つ
 が表2における長期安定性の評価規準において×の評価
 を得ている、とした。その結果を表3に示す。

【0131】次に、上記の実施例及び比較例のインクジ
 ャット記録用水性カラーインクセットを用いて、実際に
 印字を行ない、以下に示すように印字したときの色間の
 滲みの度合い、各インクの発色性、インクの吐出安定性
 等の印字特性を評価した。なお、印字特性の評価は、23
 ℃、55%RH環境下、試作したフルカラー印字可能な熱イ
 ンクジェット印字装置で行った。そして、印字は、イン
 クに複数パルスを印加することにより1dropを形成させ
 て行った。記録ヘッドは400dpi、160ノズル、800dpi
 m、160ノズルの2種を用意した。ブラックインクは前者

ヘッド、カラーインクは後者ヘッドを使用した。

【0132】なお、ここで、使用した実施例と比較例の
 全てのインクジェット記録用水性カラーインクセットに
 ついて、1回当たりの吐出重量はブラックインクの方が
 各カラーインクよりも多いことが確認された。尚、前者
 ヘッドに使用されている吐出口に最も近いフィルターは
 孔径15μmのものを、後者ヘッドでのフィルターは孔径6
 μmのものをを使用した。

10 【0133】(2)各インクの発色性-1:単色部画像
 の光学濃度

普通紙FX-L紙(富士ゼロックス社製)、4024紙(ゼロッ
 クス社製)に対し、2cm×10cmのべた画像を印字し、1日
 放置後、光学濃度計X-Rite MODEL404(X-Rite社製)を
 用いて任意の5箇所を測定し、平均値を求めた。そして
 得られた各インクの測定値について、○;1.0以上、
 ×;1.0未満、とした評価基準のもとで各インクを評価
 した。その結果を表2に示す。

20 【0134】そして、得られた各インクの評価に基づい
 て、実施例及び比較例のインクジェット記録用水性カラ
 ーインクセットを評価した。なお、この時の評価基準
 は、○;備えられているインクの全てが表2における光
 学濃度の評価規準において○の評価を得ている、×;備
 えられているインクの少なくとも1つが表2における光
 学濃度の評価規準において×の評価を得ている、とし
 た。その結果を表3に示す。

30 【0135】(3)各インクの発色性-2:単色部画像
 均一性

普通紙FX-L紙(富士ゼロックス社製)、4024紙(ゼロッ
 クス社製)に対し、2cm×10cmのべた画像を印字し、色
 むらがあるか否かを官能評価した。なお、この場合、
 ○;色むらなし×;色むらがある、とした評価基準のも
 とで各インクを評価した。その結果を表2に示す。

40 【0136】そして、得られた各インクの評価に基づい
 て、実施例及び比較例のインクジェット記録用水性カラ
 ーインクセットを評価した。なお、この時の評価基準
 は、○;備えられているインクの全てが表2における単
 色部画像均一性の評価規準において○の評価を得てい
 る、×;備えられているインクの少なくとも1つが表2
 における単色部画像均一性の評価規準において×の評価
 を得ている、とした。その結果を表3に示す。

50 【0137】(4)色間滲み

普通紙FX-L紙(富士ゼロックス社製)、4024紙(ゼロッ
 クス社製)に対し、10ポイントの黒文字をバックに各カ
 ラーインクを印字したパターンを作成し、実施例及び比
 較例のインクジェット記録用水性カラーインクセットを
 使用して印字した場合の文字部のにじみを官能評価し
 た。なお、この場合、○;漢字、ひらがな全てが問題な
 く再現されている、△;漢字の一部が再現されないが一
 部は、判読できる×;漢字、ひらがなの判読が不可能、
 とした評価基準のもとでインクジェット記録用水性カラ

ーインクセットを評価した。その結果を表3に示す。

【0138】(5)吐出安定性-1：目詰まり発生の度合い

試作したインクジェット記録装置を用いて、吐出停止後、23℃、50%RH環境下で、ノズル面のキャップをしない状態で放置し、吐出を再開させたときに、各インク毎のノズルの目詰まり発生による画像乱れを生じるまでの放置時間を測定した。そして得られた測定時間について、○；15秒以上、△；5秒以上15秒未満、×；5秒未満、とした評価基準のもとで各インクの吐出安定性を評価した。その結果を表2に示す。

【0139】そして、得られた各インクの評価に基づいて、実施例及び比較例のインクジェット記録用水性カラーインクセットを評価した。なお、この時の評価基準は、○；備えられているインクの全てが表2における目詰まり発生の度合いの評価基準において○の評価を得ている、×；備えられているインクの少なくとも1つが表2における目詰まり発生の度合いの評価基準において△又は×の評価を得ている、とした。その結果を表3に示す。

10

20

【0140】(6)吐出安定性-2：コゲーション評価
試作印字装置を使用し、1ノズル当たり1×108パルスを連続噴射し、FX-L紙（富士ゼロックス製）上でのドット径の初期ドット径に対する変化率を測定した。そして得られた測定値に対して、○；5%未満、△；5%以上10%未満、×；10%以上とした評価基準のもとで各インクの吐出安定性を評価した。その結果を表2に示す。

【0141】そして、得られた各インクの評価に基づいて、実施例及び比較例のインクジェット記録用水性カラーインクセットを評価した。なお、この時の評価基準は、○；備えられているインクの全てが表2におけるコゲーション評価の評価基準において○の評価を得ている、×；備えられているインクの少なくとも1つが表2におけるコゲーション評価の評価基準において△又は×の評価を得ている、とした。その結果を表3に示す。なお、表3中、Bkはブラックインク、Cはシアンインク、Mはマゼンタインク、Yはイエローインクをそれぞれ示す。

【0142】

【表1】

	評価項目	pH	表面張力 (mN/m)	接触角 (°)	粘度 (mPa・s)	体積平均粒径 (nm)	体積平均粒径 /数平均粒径	粒子径5 μm 未満 の粒子数 ($\times 10^3$ 個/ μL)	粒子径2 μm 未満 の粒子数 ($\times 10^3$ 個/ μL)
実施例用 インク	ブラックインク1	5.6	32	42	2.43	35	1.8	0.03	
	ブラックインク2	8.2	33	43	2.42	32	1.7	0.08	
	ブラックインク3	8.1	33	39	2.37	33	1.8	0.04	
	シアニンインク1	8.1	32	42	2.39	35	1.8		
	シアニンインク2	8.0	32	45	2.41	36	1.8		
	マゼンタインク1	8.2	32	46	2.35	33	1.7		
	マゼンタインク2	8.1	32	43	2.38	34	1.9		
	イエローインク1	8.1	33	40	2.35	32	1.9		
	イエローインク2	8.0	34	42	2.36	31	1.9		
	比較例用 インク	ブラックインクA	8.7	38	60	2.85	42	1.8	
シアニンインクCA		8.0	31	56	2.85	41	1.8	0.5	
シアニンインクB		8.1	32	55	2.86	42	2.3	2.1	
シアニンインクC		8.7	42	90	2.41	32	1.8	0.4	
マゼンタインクA		8.1	38	62	2.89	42	1.9	0.5	
マゼンタインクB		8.2	32	61	2.91	41	2.2	1.7	
マゼンタインクC		8.6	43	85	2.36	32	1.7	0.6	
イエローインクA		8.2	37	51	2.87	41	1.8	0.3	
イエローインクB		8.1	33	49	2.89	42	2.0	2.7	
イエローインクC		8.1	43	88	2.35	33	1.8	0.4	

	評価項目	長期保存 安定性	画像濃度	画像均一性	目詰まり発生 の度合い	コゲーション
実施例用 インク	ブラックインク 1	○	○	○	○	○
	ブラックインク 2	○	○	○	○	○
	ブラックインク 3	○	○	○	○	○
	シアンインク 1	○	○	○	○	○
	シアンインク 2	○	○	○	○	○
	マゼンタインク 1	○	○	○	○	○
	マゼンタインク 2	○	○	○	○	○
	イエローインク 1	○	○	○	○	○
	イエローインク 2	○	○	○	○	○
比較例用 インク	ブラックインク A	△	○	×	×	△
	シアンインク CA	△	○	△	△	△
	シアンインク B	△	○	○	△	△
	シアンインク C	○	○	○	○	○
	マゼンタインク A	△	△	×	△	△
	マゼンタインク B	△	△	○	×	△
	マゼンタインク C	○	○	○	○	○
	イエローインク A	△	○	△	△	△
	イエローインク B	△	○	○	△	△
	イエローインク C	○	○	○	○	○

【0144】

* * 【表3】

評価項目	長期保存 安定性	画像濃度	画像均一性	目詰まり発生 の度合い	コゲーション	色間滲み
実施例 1 (Bk1+C1+M1+Y1)	○	○	○	○	○	○
実施例 2 (Bk2+C1+M1+Y1)	○	○	○	○	○	○
実施例 3 (Bk2+C2+M2+Y2)	○	○	○	○	○	○
実施例 4 (Bk3+C1+M1+Y1)	○	○	○	○	○	○
実施例 5 (Bk3+C2+M2+Y2)	○	○	○	○	○	○
比較例 1 (BkA+CA+MA+YA)	△	△	×	×	△	×
比較例 2 (BkA+C1+M1+Y1)	△	○	×	×	△	△
比較例 3 (Bk1+CA+MA+YA)	△	△	×	△	△	△
比較例 4 (BkA+CC+MC+YC)	△	○	×	×	△	△
比較例 5 (Bk3+CB+MB+YB)	△	△	○	×	△	△

【0145】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、色間の滲みの発生が十分に防止可能であり、各インクの発※

30※ 色性、吐出安定性及び長期保存安定性に優れたインクジェット記録用水性カラーインクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 健
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02
2H086 BA04 BA53 BA55 BA60
4J039 BA04 BC09 BC10 BC11 BC13
BC14 BC15 BC34 BC54 BE01
BE12 BE15 BE22 CA06 EA29
EA42 EA44 EA46 EA47 GA24